

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE LOUIS LUMIERE

Mémoire de recherche

## **Rendu des valeurs des images noir et blanc**

---

# **Influence de l'image secondaire des négatifs traités au pyrogallol lors du tirage sur papier à grade variable**

Amandine BESSIS

Traitement des images

Juin 1998

Sous la direction de **Bernard LEBLANC**

Je remercie tout particulièrement mon directeur de mémoire, Monsieur Bernard Leblanc, Professeur et Directeur du département Sensitométrie de l'École Nationale Supérieure Louis Lumière, pour son aide tout au long de mes recherches.

Je tiens également à exprimer ma gratitude,

à Monsieur Alain Sarlat, Professeur de Sensitométrie à l'École Nationale Supérieure Louis Lumière, pour sa patience et ses nombreux conseils ;

à Monsieur Jean-Paul Gandolfo, Professeur et Directeur du département Noir et Blanc de l'École Nationale Supérieure Louis Lumière, pour m'avoir permis de disposer des installations du laboratoire noir et blanc, ainsi que pour l'intérêt qu'il a porté à l'avancement de mes recherches ;

à Monsieur Michel Beaumont, Support Technique chez Ilford, pour les renseignements complémentaires qu'il m'a fournis concernant la gamme de produits Ilford ;

à Monsieur Christophe Le Bohec, Support Technique chez Kodak, pour les renseignements complémentaires qu'il m'a fournis concernant la gamme de produits noir et blanc Kodak ;

à Monsieur Philippe Lermier, Professeur à l'École Nationale Supérieure Louis Lumière, pour son aide lors de mes recherches bibliographiques ;

à Madame Maryse Bessis, ma mère, pour son aide et son précieux soutien ;

à Monsieur André Bessis, mon père, pour son support ;

à Madame Anna Touboul Lasry, ma grand-mère, pour son affection.

Je témoigne toute ma reconnaissance à Emmanuel Bénard, Clotilde Boust, Caroline Delignette, Stéphanie Dorison, Stéphane Doulé, Rafael Flichman, Raymonde Fritz, Charlotte Hess, Séverine Laporte, Olivier Monge et Alexia Picot, étudiants à l'École Nationale Supérieure Louis Lumière, pour avoir supporté mes moments d'inquiétude.

## Résumé

Le pyrogallol est le premier développeur organique employé en photographie. Du fait de son oxydation excessive produisant une image secondaire jaune dont la densité est quasiment proportionnelle à celle de l'image argentique, il est abandonné par la majorité des photographes dès le début du siècle, et ce, malgré les qualités qu'on lui reconnaît.

La formule à base de pyrogallol utilisée au cours de ces expériences est le PMK, révélateur récemment mis au point par Gordon Hutchings. Il permet la formation d'une image secondaire relativement importante dans des émulsions telles que l'HP5+ ou la TMY. Sa formation est nettement favorisée par l'emploi d'un fixateur acide non tannant.

La teinte de l'image secondaire est proche de celle d'un filtre permettant un contraste faible lors du tirage sur papier à grade variable. Lors du développement au PMK, il s'établit alors un pré-filtrage doux et progressif du fait de sa quasi-proportionnalité à l'image argentique. Et bien que l'effet compensateur de l'XTOL soit, d'après des mesures en Visuel, plus élevé que celui du PMK sur la partie du film généralement utilisée, l'image secondaire confère à l'émulsion un effet compensateur plus important qu'une émulsion ayant subi un traitement classique lorsqu'elle est tirée sur papier à grade variable. Il apparaît que cet effet compensateur est maximal aux alentours des grades 2 et 3.

En plus du pré-filtrage qu'elle génère, la densité de l'image secondaire s'ajoute à celle de l'image argentique lors du tirage sur papier à grade variable. A cet effet, aucun status n'est apte à fournir des valeurs de densité correctes. Cependant, la pratique montre que le status Visuel recommandé par la norme ISO n°6 donne les mesures les plus justes dans la plupart des cas.

Le système entraîne une modification du rendu caractérisée par un adoucissement des hautes lumières et une extension de l'échelle des valeurs reproduites.

## Abstract

Pyrogallol is the first organic developer been used in photography. Because of its excessive oxidation producing a yellow stain which density is closely proportional to the silver density, it has been given up by most photographers at the beginning of this century, and this, in spite of its numerous qualities.

The pyrogallol formula being used during these experimentations is PMK. PMK developing bath has recently been composed by Gordon Hutchings. It allows a relatively important stain in emulsions such as HP5+ or TMY. Stain can be increased by using an acid non hardening fixer.

Stain's hue is close to contrast reducing filters' hue. PMK developement generates contrast reducing filtering which effect is closely proportional to silver density. Although XTOL developing bath produces a lower contrast than PMK, according to Visual measures, stained negatives allow lower contrast printing in highlights when printed on variable contrast paper, especially with filters 2 and 3.

None of the status available is able to give correct density values of a stained negative being printed on variable contrast paper. However, the practice shows that Visual status, recommended by ISO 6 norm, gives the most accurate measures in most cases.

The system softens highlights and allows to print an extended tones' scale.

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>HISTORIQUE DE L'UTILISATION DU PYROGALLOL</b>	<b>10</b>
<b>A</b>	<b>ACIDE GALLIQUE</b>	<b>10</b>
<b>B</b>	<b>OBTENTION DU PYROGALLOL</b>	<b>11</b>
<b>C</b>	<b>LES PREMIERS EMPLOIS DU PYROGALLOL</b>	<b>11</b>
<b>D</b>	<b>LES INNOVATIONS TECHNIQUES</b>	<b>12</b>
<b>E</b>	<b>LE SUCCES DU PYROGALLOL FACE AUX AUTRES DEVELOPPATEURS</b>	<b>14</b>
<b>F</b>	<b>LES DIFFERENTES FORMULES DE REVELATEURS A BASE DE PYROGALLOL</b>	<b>15</b>
<b>G</b>	<b>LES RAISONS DE L'ABANDON DU PYROGALLOL</b>	<b>19</b>
1	LES DIFFICULTES D'UTILISATION	19
2	L'OXYDATION	19
3	LA TOXICITE	21
<b>H</b>	<b>LES UTILISATEURS DE PYROGALLOL APRES SON ABANDON</b>	<b>22</b>
<b>I</b>	<b>LE PYROGALLOL AUJOURD'HUI</b>	<b>23</b>
<b>J</b>	<b>LE TIRAGE DES NEGATIFS DEVELOPPES AU PYROGALLOL</b>	<b>24</b>
<b>3</b>	<b>PARTIE THEORIQUE</b>	<b>26</b>
<b>A</b>	<b>TRAITEMENT DU NEGATIF</b>	<b>26</b>
1	LE DEVELOPPEMENT AU PYROGALLOL	26
a	Composition du pyrogallol	26
(i)	Propriétés physiques et chimiques	26
(ii)	Diverses utilisations	27
(iii)	Toxicité	28
b	Caractéristiques du pyrogallol en tant que développeur	29
c	Le PMK	30
2	LE BAIN D'ARRET	31
3	LE FIXATEUR	32
a	Fixateur acide (F24)	32
b	Fixateur acide tannant (F6)	33
c	Fixateur non acide (thiosulfate de sodium)	33
4	LES SOLUTIONS POST-FIXAGE	33
a	Accentuation de l'image secondaire	33
b	Suppression de l'image secondaire	34

c	Blanchiment de l'argent du négatif conservant l'image secondaire	34
<b>B</b>	<b>LE TIRAGE SUR PAPIER A GRADE VARIABLE</b>	<b>36</b>
1	FONCTIONNEMENT DU PAPIER A GRADE VARIABLE PAR ACTION CHROMATIQUE	36
2	INFLUENCE DE L'IMAGE SECONDAIRE JAUNE LORS DU TIRAGE SUR PAPIER A GRADE VARIABLE	37
a	Filtrage doux progressif	37
b	Effet Callier	37
c	Status à prendre en compte	38
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTATIONS</b>	<b>40</b>
<b>A</b>	<b>ÉMULSIONS TESTEES</b>	<b>41</b>
<b>B</b>	<b>EXPOSITION DES SENSITOGRAMMES</b>	<b>42</b>
1	PROCEDURE	42
a	Simple gamme	42
b	Double gamme (ou Dynamique plus)	42
2	PRECISION DU SENSITOGAPHE	43
<b>C</b>	<b>INCERTITUDE DES MESURES</b>	<b>44</b>
1	PROCEDURE DE CERTIFICATION ET D'ETALONNAGE DU DENSITOMETRE	44
2	STATUS UTILISES	45
<b>D</b>	<b>TRAITEMENT DU NEGATIF AU PYROGALLOL</b>	<b>46</b>
1	DETERMINATION D'UNE COMBINAISON	46
a	Étude gamma / temps sur les films choisis avec formule PMK	46
(i)	Traitement	46
(ii)	Interprétation	47
(iii)	Traitement des films selon la durée calculée à partir de la courbe visuelle	51
(iv)	Traitement correct des échantillons	53
b	Variation du fixateur utilisé	56
(i)	F6	56
(ii)	Fixateur composé de thiosulfate de sodium seul	58
c	Utilisation d'une solution post fixage	60
(i)	Augmentation de l'image secondaire	60
(ii)	Élimination de l'image secondaire	62
(iii)	Isolation de l'image secondaire	64
2	DUREE D'ACTIVITE DU REVELATEUR AU PYROGALLOL APRES MELANGE DES DEUX SOLUTIONS	66
a	Développement une demi heure après le mélange	66
b	Développement deux heures et demie après le mélange	68
3	RECAPITULATIF	70
<b>E</b>	<b>TRAITEMENT DU NEGATIF DANS L'XTOL</b>	<b>72</b>
1	ÉTUDE GAMMA / TEMPS SUR LES FILMS CHOISIS	72
2	TRAITEMENT CORRECT DES SENSITOGRAMMES	73

<b>F</b>	<b>SENSITOGRAMMES DESTINES AU TIRAGE</b>	<b>75</b>
1	PMK	75
	a Développement au PMK ayant pour référence la densité visuelle	75
	b Développement au PMK ayant pour référence la densité au bleu	76
2	XTOL	76
	a Développement à l'XTOL	76
	b Développement à l'XTOL afin de faire concorder les contrastes index	77
<b>G</b>	<b>TIRAGE</b>	<b>79</b>
1	DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES DU PAPIER UTILISE	79
2	COMPARAISON ENTRE L'IMAGE SECONDAIRE ISOLEE ET LES FILTRES DE CONTRASTE	80
3	ANALYSE ET COMPARAISON DE LA DISTRIBUTION SPECTRALE DES NEGATIFS PAR RAPPORT A LA SENSIBILITE SPECTRALE DU PAPIER MULTIGRADE IV	82
4	RECHERCHE D'UN STATUS APPROPRIE AU TIRAGE SUR PAPIER A GRADE VARIABLE A L'AIDE D'UN DIAGRAMME DE JONES	84
	a À partir de l'HP5+ développée à l'XTOL	85
	b À partir de l'HP5+ développée au PMK	86
5	COMPARAISON DES RENDUS	89
	a Mode opératoire	89
	b HP5+ sous filtre 2 ½	89
	c TMY sous filtre 2 ½	91
6	IMAGES	93
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONS</b>	<b>95</b>
<b>6</b>	<b>FORMULAIRE</b>	<b>98</b>
<b>7</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>99</b>
	a Livres	99
	b Articles	100
	c Normes	101
	d Internet	101

L'ensemble des annexes est regroupé dans un deuxième volume consultable au laboratoire de sensitométrie de l'École Nationale Supérieure Louis Lumière.

# 1 INTRODUCTION

Le pyrogallol est le premier développeur organique employé en photographie. Il est le développeur le plus largement utilisé au XIX<sup>ème</sup> et au début du XX<sup>ème</sup> siècle.

Le pyrogallol a un effet tannant important du fait qu'il s'oxyde facilement lorsque la quantité de sulfite présente dans le révélateur n'est pas suffisante. Afin de remédier à ce que l'on considère être un grave défaut à l'époque, une multitude de formules de révélateurs à base de pyrogallol sont utilisées en vain. Mais, suite à la découverte de formules à base d'autres développeurs permettant une oxydation mieux maîtrisée et une meilleure conservation du révélateur ainsi fabriqué, l'emploi du pyrogallol est abandonné par la majorité des photographes malgré les nombreuses qualités qu'ils lui reconnaissent.

L'effet tannant du pyrogallol a cependant donné lieu à diverses exploitations particulières, comme par exemple la teinture de diapositives mordancées (dye transfer).

Le tannage s'effectuant dans le révélateur limite l'action de ce dernier, et ce, plus particulièrement dans les zones à forte densité. Il entraîne un amortissement du développement dans les hautes lumières, donnant ainsi lieu à un négatif moins contrasté. De plus, le tannage, lors du développement au pyrogallol, est caractérisé par l'apparition d'une image secondaire jaune dont la densité est proportionnelle à la quantité des amas d'argent réduit.

Cette caractéristique donne lieu à une autre utilisation des effets de ce développeur : le tirage d'un négatif développé au pyrogallol sur papier à grade variable.

En effet, l'image secondaire de teinte jaune approchant celle d'un filtre permettant un contraste faible lors du tirage sur papier à grade variable, établit un pré-filtrage doux du négatif. De plus, ce filtrage s'effectue de manière non uniforme puisque proportionnel à la densité de l'image argentique. Il entraîne donc une modification du rendu des valeurs.

Cette pratique est évoquée par Gordon Hutchings dans Pyro<sup>1</sup>, ouvrage dans lequel il énonce la formule du révélateur à base de pyrogallol qu'il a mise au point. Cette formule, nommée « PMK », est aujourd'hui largement utilisée par les amateurs de photographie noir et blanc. Elle a été conçue afin de favoriser l'apparition de l'image secondaire dont les mérites sont reconnus de manière unanime.

Dans un premier temps, il s'agit donc de tester le « PMK » associé à différents fixateurs et multiples solutions post fixage sur des émulsions noir et blanc modernes. Ceci permet de déterminer le traitement qui donne aux films les caractéristiques qui conviennent à l'utilisation que l'on veut en faire, à savoir, l'établissement d'un système permettant d'augmenter la dynamique enregistrable par le papier.

En parallèle, ces émulsions, développées au pyrogallol et présentant une image secondaire, sont tirées sur papier à grade variable. Afin de pouvoir caractériser les effets de cette pratique, ces mêmes émulsions, développées dans un révélateur actuel, sont tirées sur ce même type de papier.

Tout au long des expériences, sont pris en compte les problèmes dus au défaut des outils permettant d'analyser les densités des négatifs obtenus en fonction du récepteur utilisé.

Ces expériences ont pour but de paramétrer l'influence de l'image secondaire sur le rendu des valeurs, lorsque le négatif noir et blanc jauni est tiré sur papier à grade variable. Elles permettent de dire si cette pratique autorise une restitution de dynamique élevée, comparable à celle autorisée par l'émulsion XR<sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup> Hutchings Gordon, The book of pyro, Ralph Talbert, Granite Bay Californie, 1991, p 43.

<sup>2</sup> Decock Lilian, Photo lab index, Morgan and Morgan, New York 1964, p 23-24.

# 2 HISTORIQUE DE L'UTILISATION DU PYROGALLOL

## A ACIDE GALLIQUE

L'acide gallique, qui provient de la fermentation des tannins par la chaleur, est le premier développeur employé par les pionniers de la photographie utilisant le Calotype. En effet, en 1839, Fox Talbot trempait le papier sensibilisé dans un mélange d'acide gallique et de nitrate d'argent avant la prise de vue puis l'exposait encore humide et le retrempait dans la même solution afin de faire apparaître l'image. Il s'agit alors d'un développement physique. L'acide gallique, tel qu'il est utilisé à l'époque, fournit un révélateur extrêmement faible. Il est cependant utilisé, jusque dans les années 1850, par bon nombre de photographes qui préfèrent le Calotype au Daguerréotype pour son coût moindre et la possibilité de reproduction de l'image qu'il permet. En 1850 par exemple, Gustave Legray recommande d'utiliser, afin de développer ses plaques, « *un grand flacon d'eau distillée saturée d'acide gallique, avec excès d'acide* », puis de recouvrir l'image avec la solution et d'arrêter « *quand l'image est bien vigoureuse* » ; on peut « *continuer tant que le dos de l'image ne commence pas à se tacher* »<sup>3</sup>. On connaît alors déjà les problèmes dus à l'oxydation excessive de ce type de développeur.

---

<sup>3</sup> Legray Gustave, Traité pratique de photographie sur papier et sur verre, Germer Baillière, Paris 1850, p 12.

## B OBTENTION DU PYROGALLOL

L'acide pyrogallique<sup>4</sup>, d'abord étudié par Jons Jacob Berzélius et Henry Braconnot, est en 1834 l'objet des recherches de Théophile-Jules Pelouze. En décrivant ses remarquables propriétés, ce dernier fait connaître les lois qui président à sa formation. D'après lui, l'acide gallique chauffé au bain d'huile vers 210°C se dédouble complètement en acide carbonique (appelé dioxyde de carbone de nos jours) et en acide pyrogallique. Selon la formule théorique d'alors :  $C_{14}H_6O_{10} \rightleftharpoons 2CO_2 + C_{12}H_6O_6^5$ , 100 parties d'acide gallique doivent donner 74,1 parties d'acide pyrogallique. Or, en pratique, on n'obtient à l'époque que 25% du poids en acide pyrogallique de l'acide gallique employé. En 1843, John Stenhouse met au point la sublimation de l'acide gallique dans des corps en carton ; le rendement n'est pas supérieur à la méthode de Théophile-Jules Pelouze. En 1847, Justus von Liebig propose de sublimer l'acide gallique accompagné du double de son poids en pierre ponce dans un courant d'acide carbonique. Le rendement obtenu est de 31 à 32%.

## C LES PREMIERS EMPLOIS DU PYROGALLOL

Une grande partie de la littérature photographique anglo-saxonne attribue la première utilisation du pyrogallol en tant que développateur à Frederick Scott Archer. Il est exact qu'Archer développe les plaques au collodion humide qu'il met au point en 1850-51 à l'aide du pyrogallol. Mais c'est à la suite des travaux de Justus von Liebig, Michel Eugène Chevreul et Victor Régnault, et aux instructions strictes de ce dernier, que Hippolyte Bayard est l'un des premiers à utiliser le pyrogallol afin de développer des

---

<sup>4</sup> L'acide pyrogallique est le terme impropre employé à l'époque pour désigner le pyrogallol. En effet, le pyrogallol est un triphénol, et non un acide.

<sup>5</sup> Formule issue d'un article du bulletin de la S.F.P. de décembre 1865 : « Sur la préparation et quelques propriétés de l'acide pyrogallique » de V. Luynes et G. Esperandieu.

images<sup>6</sup>. En effet, grâce aux travaux de Victor Régnault, grand chimiste et physicien de l'époque, qui devient en 1855 le premier président de la S.F.P. , le pyrogallol a reçu de nombreuses et utiles applications dans la photographie ainsi que dans l'analyse de l'air des laboratoires et la coloration des cheveux.

L'emploi du pyrogallol ne s'est pas immédiatement généralisé. En effet, lors de la mission héliographique en 1851, Edouard Baldus a utilisé une solution d'acide gallique saturée pouvant se renforcer par l'ajout « *d'une parcelle d'acide pyrogallique et d'acétate d'ammoniaque* ». Ce renforcement est « *à user avec réserve car souvent on y perd l'image à cause d'un contraste trop fort* ». « *Une bonne épreuve doit pouvoir se terminer dans l'acide gallique seul* »<sup>7</sup>. En Angleterre en 1855, William Crookes utilise encore l'acide gallique dissout dans l'alcool plutôt que dans l'eau, afin d'obtenir une meilleure conservation du révélateur. Dans le journal de la société photographique de Londres de Juin 1855, Newton préconise l'emploi de 10 grains d'acide gallique pour 10 onces d'eau <sup>8</sup> ; Sutton préfère également l'acide gallique.

## D LES INNOVATIONS TECHNIQUES

Ainsi, en 1855, l'acide gallique et le pyrogallol semblent être indifféremment employés. J.M. Taupenot trouve les clichés obtenus à l'acide gallique plus doux et moins tachés que ceux obtenus au pyrogallol. Cependant, afin de travailler rapidement, il emploie ce dernier car il est plus réducteur. En effet, il est dit dans le bulletin de la S.F.P. du mois d'avril 1855 que l'action du pyrogallol est si forte qu'elle réduit même une plaque non exposée qui noircit alors très vite si on ne modère pas son action par de l'acide acétique. Or l'emploi de celui-ci se révèle rapidement être un échec à cause de sa cristallisation excessive. C'est pourquoi les photographes de l'époque entreprennent une

---

<sup>6</sup> Article du bulletin de la S.F.P. de décembre 1865 : « Sur la préparation et quelques propriétés de l'acide pyrogallique » de V. Luynes et G. Esperandieu.

<sup>7</sup> Baldus Edouard, Mémoire déposé au secrétariat de la société d'encouragement pour l'industrie nationale contenant les procédés à l'aide desquels les principaux monuments historiques du Midi de la France ont été reproduits par ordre du ministre de l'intérieur, Victor Masson, Paris 1852, p. 20.

<sup>8</sup> 1 grain = 0,0647 g et 1 once = 28,4 cm<sup>3</sup>.

recherche sur les acides à incorporer dans la formule. Ainsi, Gaillard recommande l'ajout d'acide citrique, Testud de Beauregard préconise l'acide citrique en plus de l'acide acétique, tandis que Victor Régnault vante les mérites de l'acide tartrique.

A partir de ce moment, les formules à bases de pyrogallol se diversifient, et son emploi se généralise.

En 1862, Major C. Russel introduit l'emploi de l'ammoniaque dans le révélateur au pyrogallol. Il démontre la supériorité du développement alcalin sur le développement acide employé jusqu'alors : l'ammoniaque en tant que composant alcalin du révélateur accélère énormément le temps de développement. Cependant, il favorise également l'oxydation du pyrogallol.

En 1863, Sir Sutton préconise l'emploi du carbonate de potassium à la place de l'ammoniaque, afin de limiter l'apparition du voile créé par ce dernier.

Puis, dans la seconde édition de son travail sur les plaques au collodion humide, Major C. Russel recommande de diluer du carbonate d'ammoniaque et du bromure de potassium avec du pyrogallol. Par la suite, les formules à base de pyrogallol ne vont cesser de se diversifier.

En 1865, V. Luynes et G. Esperandieu effectuent des expériences au laboratoire de recherche et de perfectionnement de la Faculté de Sciences de Paris. Un procédé complexe d'obtention du pyrogallol est alors mis au point. Il permet un rendement pratique quasiment égal au rendement théorique.

En 1880, Herbert B. Berkeley introduit le sulfite comme agent de préservation contre l'oxydation des révélateurs. Cette découverte est complétée par les travaux de Alphonse Seyewetz, parus en 1893 dans un bulletin de la S.F.P. Celui-ci préconise l'emploi d'un sulfite anhydre, inaltérable à l'air, contrairement au sulfite cristallisé généralement employé à cette époque. L'utilisation du sulfite permet un progrès considérable dans l'emploi et la conservation des révélateurs.

En 1881, Warnecke indique qu'un révélateur à base de pyrogallol et d'ammoniaque a la propriété de tanner la gélatine à l'endroit où se forme l'image argentique, lorsque celui-ci contient peu de sulfite.

A partir des années 1880, un certain nombre de développeurs apparaît. En 1880, W.W. Abney fait connaître l'usage de l'hydroquinone ; la pyrocatechine est également

désignée comme développeur par J.M. Eder et Toth. En 1888, les frères Lumière et Alphonse Seyewetz découvrent les propriétés de la para-phénylènediamine. En 1891, A. Bogisch met au point le géno.

## **E** LE SUCCES DU PYROGALLOL FACE AUX AUTRES

### DEVELOPPATEURS

Malgré l'apparition de ces nouveaux développeurs, le pyrogallol règne en maître. En effet, l'hydroquinone et le géno quoique plus simples d'emploi, donnent des résultats inférieurs « *en finesse et délicatesse de détails* »<sup>9</sup>, et sont moins puissants que ce premier. Et même si l'hydroquinone se conserve mieux et plus longtemps, « *il est fort difficile d'obtenir avec cette substance des images modelées dans les demi teintes claires* ». « *Les clichés obtenus présentent un empatement dans les blancs donnant un aspect de dureté* »<sup>10</sup>. Les résultats satisfaisants sont très rares. Les révélateurs à base d'aminophéno se présentent sous forme de solution unique et ne peuvent se conserver en éléments séparés. Ils ne permettent pas de corriger les erreurs dues à l'appréciation du temps de pose comme l'on croit que le permet le pyrogallol. De plus, la qualité de l'eau utilisée a moins d'influence sur les propriétés du pyrogallol que sur les autres développeurs ; il est donc plus pratique en voyage. Ainsi, tant que des progrès ne sont pas faits en ce qui concerne l'utilisation de l'hydroquinone, le pyrogallol, plus puissant et alors mieux maîtrisé car connu depuis plus longtemps, prend le dessus : « *Quoique nous servant suivant les cas de tous les procédés de développement, nous n'hésitons jamais à revenir au pyrogallique toutes les fois que nous avons un cliché important que nous tenons à ne pas manquer* »<sup>11</sup>.

---

<sup>9</sup> Photo-revue (15 avril 1895-15 avril 1896) parue aux éditions Charles Mendel à Paris.

<sup>10</sup> Lumière Auguste et Louis, La photographie, développement et tirage, Charaire, Sceaux 1906, p 54.

<sup>11</sup> Londe Albert, Traité pratique du développement, Gauthier Villars, Paris 1904, p 42.

En 1900, les développeurs utilisés sont : l'oxalate ferreux, le génoï, l'ortol, l'hydroquinone, l'iconogène, le para-aminophénol, l'amidol, la glycine, l'hydramine, la pyrocatechine. Malgré cette diversité, le pyrogallol considéré comme le plus « *élastique* »<sup>12</sup> des développeurs, demeure le favori de la majorité des photographes de l'époque : « *il n'y en pas un qui me semble atteindre à la souplesse du développeur à l'acide pyrogallique, ni qui donne une image aussi belle, aussi détaillée, aussi harmonieuse, aussi finie, aussi propre à un excellent tirage sur papier* »<sup>13</sup>.

## **F** LES DIFFÉRENTES FORMULES DE REVELATEURS A

### BASE DE PYROGALLOL

Un peu avant 1900, l'ammoniaque associée au pyrogallol, préconisée par le Major C. Russel est petit à petit remplacée par le sulfite de soude et le carbonate de soude. Autour des années 1900, on peut trouver une multitude de formules de révélateurs à base de pyrogallol dans différents manuels et revues consacrés à la photographie. On peut, soit préparer entièrement le bain juste avant le développement, soit mélanger au dernier moment une solution pyrogallique et une solution alcaline préparées à l'avance. Le mode de développement est variable : soit on emploie un révélateur dont la quantité des composants est fixe, soit on pratique la méthode considérée à l'époque comme rationnelle et qui consiste à modifier le bain au cours du développement, à la demande du cliché.

---

<sup>12</sup> Terme caractérisant le pyrogallol de manière systématique dans la majorité des manuels de photographie parus à la fin du XIX<sup>ème</sup> et au début du XX<sup>ème</sup> siècle.

<sup>13</sup> Dillaye Frédéric, Le développement en photographie, J. Tallandier, Paris 1899, p 165.

Les formules qui reviennent le plus souvent sont composées de <sup>14</sup>:

- Pyrogallol, ammoniacque et bromure de potassium (ou bromure d'ammonium).

Exemple : **formule de Eastman**

Eau	1000 cm <sup>3</sup>
Pyrogallol	4 g
Ammoniacque	6 g
Bromure d'ammonium	1 g

L'ammoniacque est ici le composé basique du révélateur. Il a été abandonné car il génère un voile important. De plus, il est impossible de connaître avec certitude le degré d'alcalinité du révélateur, à cause de la volatilité de l'ammoniacque. Il en résulte une non répétabilité du traitement.

- Pyrogallol, ammoniacque, glycérine et bromure de potassium.

La glycérine est un trialcool employé dans cette formule afin d'accélérer le développement.

- Pyrogallol, ammoniacque, alcool, bromure de potassium et sucre.

L'alcool est utilisé ici car on pense qu'il contribue à une meilleure conservation du pyrogallol. Le sucre est un hydrate de carbone possédant des fonctions alcool et aldéhyde ou alcool et cétone dont la formule générale est  $C_n (H_2O)_n$ . Les sucres se comportent comme des développeurs lorsqu'ils sont en solution alcaline.

- Pyrogallol, ammoniacque, carbonate de potasse et bromure de potassium.

Le carbonate de potasse agit en tant que composé alcalin en plus de l'ammoniacque. Il doit générer une activité et une oxydation plus importantes du développeur.

- Pyrogallol, ammoniacque, sulfite de soude et bromure de potassium (ou bromure d'ammonium).

L'introduction du sulfite limite la quantité de développeur oxydé dans le révélateur.

---

<sup>14</sup> Les formules qui suivent sont extraites de Formules photographiques de Abel Buguet, Bibliothèque générale de photographie.

- Pyrogallol, sulfite de soude et carbonate de soude.

Exemple : **formule de Eder**

Eau	1000 cm <sup>3</sup>
Sulfite de soude	27 g
Pyrogallol	4 g
Carbonate de soude	13 g

Le carbonate de soude, moins actif que le carbonate de potasse, joue ici le rôle alcalin de l'ammoniaque. Cette formule ne contient aucun agent anti-voile.

- Pyrogallol, sulfite de soude, carbonate de soude et bromure de potassium.

Exemple : **formule des frères Lumière et Alphonse Seyewetz**<sup>15</sup>

<u>Solution A</u>		<u>Solution B</u>	
Eau	1000 cm <sup>3</sup>	Eau	1000 cm <sup>3</sup>
Pyrogallol	30 g	Carbonate de soude anhydre	35 g
Bisulfite de soude	10 cm <sup>3</sup>	Sulfite de soude anhydre	75 g
		Bromure de potassium	5 g

10 cm<sup>3</sup> de solution A + 20 cm<sup>3</sup> de solution B + 90 cm<sup>3</sup> d'eau

- Pyrogallol, sulfite, carbonate de soude et acide salicylique.

L'acide salicylique est employé à la place du sulfite, afin de favoriser la conservation du pyrogallol en solution aqueuse. Le sulfite est lui, incorporé à la seconde solution contenant l'alcalin. Les utilisateurs de cette formule confèrent également une action retardatrice à l'acide salicylique, limitant ainsi la formation de voile.

- Pyrogallol, sulfite de soude, carbonate de soude et prussiate jaune.

Le prussiate jaune ou ferrocyanure de potassium est employé à la place du bromure afin de limiter la formation de voile.

---

Paris 1904, p 48-52 ; exceptée la formule des frères Lumière et A. Seyewetz.

<sup>15</sup> Lumière A. et L. et Seyewetz A. , « Sur un mode de développement à l'acide pyrogallique permettant de corriger la surexposition et la sous-exposition », *revue trimestrielle des travaux de recherche effectués dans les laboratoires photographiques dirigés par Auguste et Louis Lumière*, (société anonyme des plaques et papiers photographiques à Lyon), mars 1909, p 12-15.

- Pyrogallol, sulfite de soude et carbonate de potasse.
- Pyrogallol, sulfite de soude, carbonate de lithine.

Le carbonate de lithine constitue une base très forte, ce qui favorise l'oxydation. Cette combinaison ainsi que la précédente présentent l'inconvénient de ne pas contenir d'agent anti-voile.

- Pyrogallol associé à d'autres développateurs tels que le génoï ou l'icogène.

Pour chaque formule, on trouve plus d'une dizaine de combinaisons mêlant ces composants, chaque utilisateur faisant part de ses propres proportions. En effet, on pense que le révélateur au pyrogallol présente une grande souplesse et qu'il peut, par variation du dosage de ses constituants, rattraper les erreurs de pose. Dans les divers manuels de l'époque, on conseille d'augmenter la dose de l'un ou de l'autre des constituants selon l'apparition de l'image observée sous lumière inactinique durant le traitement. Ainsi, si la densité ne monte pas assez, on préconise l'ajout de carbonate de soude ; si ce n'est pas suffisant, on peut rajouter « *une nouvelle cuillerée à moutarde d'acide pyrogallique* » ; si la densité monte trop rapidement, on peut ajouter « *4 à 5 gouttes de bromure* »<sup>16</sup>. Par la suite, F. Hurter et V.C. Driffield ont montré que l'ajout et le rajout successif des différents constituants, notamment le bromure, améliorent l'image mais ne paramètrent pas parfaitement son apparition, et ne permettent pas d'obtenir le même résultat qu'avec un négatif bien exposé.

En plus de devoir faire varier la formule selon l'exposition, le photographe doit adapter la composition de son révélateur à la marque de plaque qu'il utilise. Vous trouverez en annexe deux tableaux extraits de manuels de l'époque, contenant les formules à appliquer suivant le type de plaques employé.

---

<sup>16</sup>Mathet L. , Etude complète sur le développement et les développateurs, Société générale d'édition, Paris 1892, p 25.

# G LES RAISONS DE L'ABANDON DU PYROGALLOL

## 1 Les difficultés d'utilisation

L'utilisation du pyrogallol est compliquée et demande une pratique et un acharnement tels que l'on peut lire dans le bulletin de la S.F.P. de février 1885 : « *tant d'indications ont paru une sorte de dédale, dans lequel beaucoup ont craint de s'égarer et, (...), la plupart des praticiens ont éprouvé des difficultés, des déboires tels, qu'ils ont dû renoncer à une étude dont ils n'ont connu que l'aridité* ». La difficulté de mise en pratique est telle qu'en 1925, Eugène Pitois ne se donne même pas la peine de proposer une formule au pyrogallol lorsqu'il présente les divers révélateurs en usage : « *Les révélateurs à l'acide pyrogallique font le bonheur des théoriciens et amateurs de formules, qui ont pris ce malheureux produit comme ingrédient type, pour faire perdre leur temps aux débutants, en leur montrant la possibilité de merveilleux assaisonnements, qui m'apparaissent un peu comme les cocktails américains de la photographie. (...). Ayant abandonné ces cuisinages compliqués et ces tripatouillages continuels du bain en cours d'opération, je ne donnerai aucune des formules classiques à l'acide pyrogallique* ».<sup>17</sup>

## 2 L'oxydation

Un des principaux défauts du pyrogallol est son oxydation excessive, formant sur la gélatine une image secondaire jaune en plus des quelques taches dues à la manière d'appliquer le traitement (le mélange des produits se fait en présence de la plaque à développer). Ce défaut perdure malgré l'apparition du sulfite dans les formules dès 1880. C'est pourquoi, à côté des diverses formules de développement au pyrogallol, on

---

<sup>17</sup> Pitois E. , La photographie, Delagrave, Paris 1925, p 34.

voit systématiquement apparaître une formule permettant d'ôter la teinte jaune du négatif. En voici quelques exemples :

- En 1885, dans le bulletin de la S.F.P. , on propose le bain d'alun à la fin du développement ; si la coloration persiste après le fixage et le lavage, on trempe la plaque dans de l'eau acidulée à 5% d'acide chlorhydrique.
- Pilain<sup>18</sup> recommande de plonger le phototype taché pendant 10 minutes dans une solution de 1000 cm<sup>3</sup> d'eau distillée, 400 g de bromure de potassium et 3 ou 4 gouttes d'acide chlorhydrique ; il faut ensuite le tremper pendant une heure dans une solution de 1000 cm<sup>3</sup> d'eau et 200 g d'hyposulfite de soude.
- J.M. Eder<sup>19</sup> indique deux autres méthodes. La première consiste à plonger pendant quelques heures le négatif dans une solution de 1000 cm<sup>3</sup>, de 200 g d'alun et de 50 à 100 g d'acide citrique. La seconde requiert de le tremper quelques instants dans une solution (1000 cm<sup>3</sup>) concentrée d'alun à laquelle on ajoute 30 g d'acide chlorhydrique.
- La méthode de Bouillaud<sup>20</sup> consiste à plonger la plaque pendant quelques secondes dans une solution composée de 100 cm<sup>3</sup> d'eau et 200 g d'acide chlorhydrique à la fin du développement, puis de laver et fixer.

On reproche également au pyrogallol de jaunir les doigts et les ongles. A cet effet, on trouve également des formules de bain nettoyant telle que, par exemple, celle extraite du formulaire classeur du Photoclub de Paris<sup>21</sup> :

Eau	1000 cm <sup>3</sup>
Acide chlorhydrique	180 g
Acide oxalique	50 g
Acide phosphorique	50g

L'oxydation est la raison principale de l'abandon du pyrogallol. En plus de l'image secondaire qu'elle génère durant le développement, considérée comme étant

---

<sup>18</sup> Niewenglowski G.H. , Dictionnaire photographique, Charles Mendel, Paris 1895, p 191.

<sup>19</sup> Eder J.M. , Formules recettes et tables pour la photographies et les procédés de reproduction, Gauthier Villars, Paris 1900, p 48.

<sup>20</sup> Londe Albert, Traité pratique du développement, Gauthier Villars, Paris 1904, p 46.

<sup>21</sup> Londe Albert, Traité pratique du développement, Gauthier Villars, Paris 1904, p 53.

particulièrement gênante lors du tirage, elle limite la conservation du révélateur constitué même lorsque celui-ci est fabriqué en solutions séparées.

### 3 La toxicité

Le défaut le moins mentionné à cette époque et le plus grave du pyrogallol est sa forte toxicité. Il est extrêmement rare de voir figurer les précautions à prendre lors de l'utilisation de ce produit dans les manuels de photographie d'alors. Et pourtant à Londres, en 1882, on qualifie de « *maladie spéciale du laboratoire obscur* » les ampoules apparues sur tout le corps à la suite d'un contact de la peau des mains avec du pyrogallol. On pense alors que l'on peut guérir facilement « *cet accident par des applications de lanoline* »<sup>22</sup>. Or, on connaît à présent toutes les séquelles que le contact avec ce produit peut entraîner.

On peut également lire dans le numéro 1707 de *Photography news* de 1891 : « *M Tweedy est mort en trois jours malgré des soins immédiats, pour avoir bu, par erreur, un verre de liquide pyrogallique préparé pour le développement* ».

Ainsi, à cause de la complexité de mise en œuvre du pyrogallol entraînant souvent une non répétabilité des résultats, et suite à son oxydation excessive provoquant un jaunissement et des taches sur le négatif et la peau, les photographes amateurs, suivis des plus expérimentés, abandonnent petit à petit ce produit au profit des révélateurs à base de développeurs tels que l'hydroquinone et le génol dont les formules ont été améliorées. Il semble que le déclin débute aux alentours de 1910. A partir de ce moment, les recherches concernant le perfectionnement des formules au pyrogallol cessent.

Au début du siècle, le pyrogallol est utilisé de manière exclusive dans le contrôle de la production, la recherche et les mesures sensitométriques car il est le développeur le plus utilisé en pratique. Mais on se montre peu disposé à adopter une formule au pyrogallol en tant que standard officiel en sensitométrie à cause de la production d'une

---

<sup>22</sup> Mathet L. , Traité de chimie photographique, Charles Mendel, Paris 1913.

image secondaire et de sa grande sensibilité aux variations de concentration des produits qui la composent. En 1926, au 6<sup>ème</sup> congrès international de photographie, S.E. Sheppard (Directeur du département Chimie et Physique de Kodak à Rochester de 1913 à 1947) propose une formule au para-aminophénol qui ne présente aucun des défauts des révélateurs au pyrogallol ; au 8<sup>ème</sup> Congrès International de la Photographie, cette formule est adoptée comme révélateur standard pour les travaux scientifiques en sensimétrie.

## **H** LES UTILISATEURS DE PYROGALLOL APRES SON

### ABANDON

Malgré l'abandon du pyrogallol par la majorité, certains photographes voulant bénéficier de ses qualités continuent de l'utiliser. C'est notamment le cas d'Edward Weston et de ses enfants. Tout au long de sa carrière, Edward Weston développe ses négatifs dans la formule **ABC Pyro de Kodak** :

#### Solution A

Eau	32 oz <sup>23</sup>
Bisulfite de sodium	¼ oz + 35 grains (=144 grains)
Pyrogallol	2 oz
Bromure de potassium	16 grains

#### Solution B

Eau	32 oz
Sulfite de sodium	3 ½ oz

#### Solution C

Eau	32 oz
Carbonate de sodium (mono-hydraté)	2 ½ oz

à 70°F    A + B + C + 10 oz eau    (A est ajouté à la dernière minute)

---

<sup>23</sup> 1 grain = 0,0647 g et 1 once = 28,4 cm<sup>3</sup>.

Edward Weston agite de manière continue et opère sous lumière verte afin de contrôler l'évolution de ses images. Il préfère développer durant 15 à 20 minutes l'Isopan d'Agfa exposé à 12 ISO dans un révélateur plus dilué où il remplace B + C par 1/3 B + 1/3 C. Il obtient ainsi « *une extension de l'échelle des valeurs* »<sup>24</sup>. Il ne traite ensemble que des négatifs présentant le même niveau de densité.

Edward Weston transmet la formule à son fils Cole en 1943. Ce dernier l'utilise sur les films Plus X, Tri X et Super XX en remplaçant l'eau distillée qu'utilisait son père par de l'eau du robinet.

La formule utilisée par Weston produit une oxydation difficilement contrôlable. En effet, malgré la présence en quantité importante de sulfite dans le révélateur, la forte basicité du bain rend inconstante l'apparition de l'image secondaire.

Ansel Adams évoque<sup>25</sup> également, en 1948, l'utilisation de pyrogallol et de pyrocatechine auxquels il reconnaît de grandes qualités malgré les difficultés de mise en pratique qu'ils entraînent.

## I LE PYROGALLOL AUJOURD'HUI

De nos jours, il subsiste quelques utilisateurs de pyrogallol, passionnés de photographie noir et blanc. En 1991, Gordon Hutchings publie<sup>26</sup> les travaux qu'il mène depuis 10 ans sur le pyrogallol et notamment la formule qu'il a mise au point et qui porte le nom de **PMK**, pour Pyrogallol, Metol, Kodak<sup>27</sup> :

### Solution A

Eau distillée	400 cm <sup>3</sup>
Génol	5 g
Bisulfite de sodium	10 g
Pyrogallol	50 g
Eau pour faire	500 cm <sup>3</sup>

---

<sup>24</sup> Collectif dont Cole Weston, Darkroom 2, Lustrum Press, New York 1978, p 52.

<sup>25</sup> Adams Ansel, The negative : exposure and developpement, Morgan and Lester, New York, 1948.

<sup>26</sup> Hutchings Gordon, The book of pyro, Ralph Talbert, Granite Bay Californie, 1991.

<sup>27</sup> Kodak est le nom du métaborate de sodium commercialisé par Kodak.

### Solution B

Eau distillée	700 cm <sup>3</sup>
Métaborate de sodium	300 g
Eau pour faire	1000 cm <sup>3</sup>

A + 2B + 100 eau à 20°C (le mélange se fait au dernier moment).

Gordon Hutchings a volontairement mis au point une formule qui produit une forte oxydation du négatif afin d'exploiter les formidables caractéristiques de tirage que lui confère sa teinte jaune. Il évoque l'impact sur la restitution des hautes lumières que présente le tirage du négatif oxydé sur un papier à grade variable.

Sur Internet, les utilisateurs de pyrogallol échangent des informations. Il semble que la majorité d'entre eux utilisent le PMK, devenu une référence. D'autres, beaucoup moins nombreux, emploient l'ABC de Kodak. Quelque soit la formule, ils ne tarissent pas d'éloges sur les négatifs obtenus.

## **J**     LE TIRAGE DES NEGATIFS DEVELOPPES AU PYROGALLOL

Le fonctionnement du papier à grade variable par action chromatique est énoncé par K. Fisher, en 1912. Ce principe est de nouveau étudié par R. Risson en 1935, puis mis au point par F. F. Renwick en 1937. Et il semble que parallèlement à ces découvertes, aucune mention n'est faite, excepté dans le livre de Gordon Hutchings, des avantages du tirage des négatifs oxydés sur papier à grade variable. Dans quelques manuels datant du début du siècle, on peut cependant lire des remarques quant à l'influence de la teinte jaune lors du tirage des négatifs développés au pyrogallol. Ainsi, certains photographes pensent que les épreuves obtenues à partir de négatifs colorés sont souvent préférables à celles provenant d'un cliché ne présentant pas cette coloration ; cette dernière « *est*

*même très avantageuse pour améliorer certains clichés manquant de pose* »<sup>28</sup>. D'autres, au contraire, pensent que cette teinte inactinique ne fait rien de plus que rallonger le temps d'exposition au tirage et qu'il n'est, par conséquent, pas nécessaire de s'en débarrasser. D'autres, plus nombreux, estiment que cette teinte présente un inconvénient majeur et tentent de l'ôter systématiquement.

---

<sup>28</sup> Londe Albert, Traité pratique du développement, Gauthier Villars, Paris 1904, p 58.

# 3 PARTIE THEORIQUE

## A TRAITEMENT DU NEGATIF

### 1 Le développement au pyrogallol

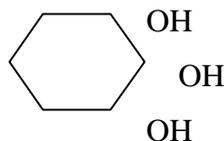
#### a Composition du pyrogallol

##### (i) *Propriétés physiques et chimiques*

Le pyrogallol est nommé trihydroxybenzène-1,2,3 ou phénétriol-1,2,3 et improprement appelé acide pyrogallique. Il fait partie des triphénols : trois fonctions phénols (OH) sont chacune fixées sur un carbone d'un hydrocarbure cyclique. L'emplacement (1,2,3) des trois groupements OH caractérise sa fonction de développeur : si les groupements OH occupent une autre position dans la molécule, son usage est inadéquat en chimie photographique.

Sa formule non développée est :  $C_6H_3(OH)_3$ .

Sa formule développée est :



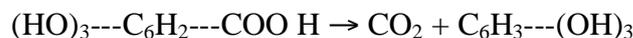
Masse moléculaire : 126,11 g.

Masse spécifique : 1,453 g/cm<sup>3</sup>.

Point de fusion : 131-133°C.

Point d'ébullition : 309°C.

Il est obtenu par distillation de l'acide gallique :



Le pyrogallol est un composé inodore, cristallisant en aiguilles ou en feuilles blanches. Il est très soluble dans l'eau (plus de 40% à 15°C), l'éthanol, l'éther, légèrement soluble dans le benzène, le chloroforme, le sulfure de carbone. Il se sublime par chauffage lent.

Le pyrogallol est très réducteur ; il réduit notamment l'or, les sels d'argent et les sels de mercure.

Une des propriétés caractéristiques du pyrogallol est qu'il s'oxyde facilement formant ainsi la purpurogalline (forme oxydée du pyrogallol), qui comporte un noyau pentagonal lié au noyau du pyrogallol :



Le pyrogallol est un composé chimioluminescent.

### *(ii) Diverses utilisations*

La consommation de pyrogallol à des fins photographiques est peu importante. En raison de son oxydation facile, il est particulièrement utilisé pour l'absorption de l'oxygène dans les analyses de gaz. On l'utilise également dans l'industrie des colorants, notamment dans les teintures pour cheveux. En chimie analytique, c'est un réactif servant à caractériser l'antimoine et le bismuth. En médecine, on l'utilise localement comme agent externe antimicrobien. Il sert en cosmétique et dans le secteur pharmaceutique. Il est employé dans la fabrication d'huiles, de graisses et de caoutchouc.

### *(iii) Toxicité<sup>29</sup>*

Il est dangereux de respirer et de toucher du pyrogallol, spécialement lorsque celui-ci est à l'état solide et non dissout. Lorsqu'elles sont prolongées, de telles actions peuvent entraîner la mort.

Immédiatement après une utilisation non précautionneuse, ce produit peut provoquer les symptômes suivants : l'apparition de brûlures et de démangeaisons, des maux de tête, des tremblements, des vertiges, des nausées et des vomissements. Le contact avec les yeux cause de graves brûlures entraînant de sérieuses séquelles.

À plus long terme, le pyrogallol peut endommager de manière irréversible les reins et le foie. L'exposition à cette substance diminue progressivement la capacité du sang à transporter l'oxygène. Cela a pour conséquence d'entraîner la coloration de la peau en bleu, la contraction des muscles et parfois des convulsions.

De plus, le pyrogallol est un élément mutagène. Il peut, de ce fait, provoquer le cancer. À ce jour, aucun seuil d'exposition entraînant cette maladie n'a pu être déterminé avec précision.

Lorsque ce produit est manipulé, il est donc préférable de se protéger en portant des vêtements dédiés lavés régulièrement ainsi qu'un masque et des lunettes, de travailler dans un local ventilé, de limiter autant que possible l'exposition à ce produit par un contrôle systématique de sa présence dans l'environnement de travail, de se laver de manière méthodique immédiatement après utilisation et de consulter un médecin spécialisé de manière régulière.

---

<sup>29</sup> Informations provenant du Department of Health à Trenton dans le New Jersey USA.

## b Caractéristiques du pyrogallol en tant que développeur

Le pyrogallol est particulièrement réducteur. Son pouvoir réducteur, quantifié par Nietz-Chibissoff<sup>30</sup>, est 16 fois supérieur à celui de l'hydroquinone. Comme tous les polyphénols, le pyrogallol induit un développement lent à l'origine et dont la vitesse croît progressivement avec le temps.

En solution avec un sel d'argent soluble tel que, par exemple, le nitrate d'argent, il permet le développement physique (tel qu'il était utilisé autrefois dans le traitement des plaques au collodion humide).

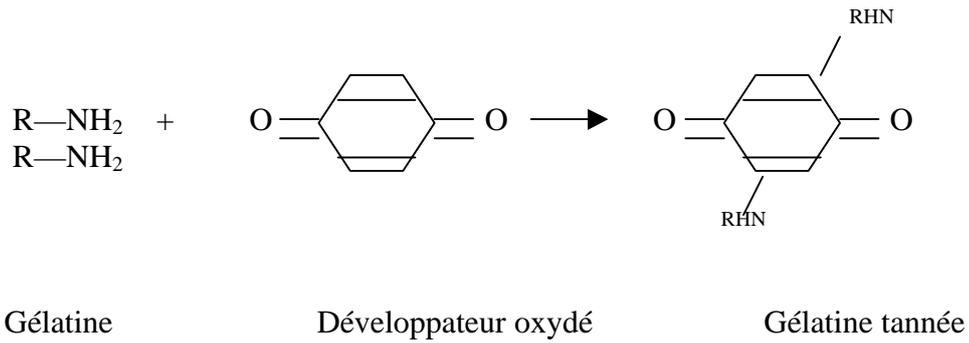
Ainsi qu'on l'a vu précédemment, le pyrogallol s'oxyde très rapidement à l'air et d'autant plus en solution basique. Le sulfite, élément indispensable des révélateurs, a pour but d'éliminer la forme oxydée de la substance réductrice en la transformant en forme sulfonée. Le pyrogallol est le développeur qui demande le plus de sulfite dans la composition du révélateur afin qu'il n'y ait pas oxydation durant le développement. Et même si l'oxydation est compensée par l'action de ce préservateur pendant le développement, le révélateur ainsi fabriqué ne se conserve pas.

L'oxydation du pyrogallol en purpurogalline, durant le traitement, donne lieu à un développement chromogène matérialisé par l'apparition d'une image secondaire jaune parallèlement à celle de l'image argentique. En effet, la purpurogalline formée dans la gélatine est polymérisée au fur et à mesure de son apparition. La densité de l'image secondaire formée est proportionnelle à celle de l'argent réduit par le développeur. Ceci s'explique par le fait que la purpurogalline se dépose à l'endroit même où elle s'est formée.

Ce phénomène donne naissance à des substances tannantes dont la constitution est voisine de celle des acides humiques. Il entraîne un durcissement et une insolubilisation de la gélatine caractéristiques de l'utilisation de révélateurs à base de développeurs possédant 2 ou 3 fonctions phénoliques (pyrogallol, pyrocatéchine, hydroquinone) et contenant peu de sulfite.

---

<sup>30</sup> Glafkidès Pierre et Montel Pierre, Cours de chimie photographique, le Temps Apprivoisé, Paris, 1992, p 162.



Le tannage limite au fur et à mesure la pénétration du liquide dans la gélatine au cours du traitement. Son action tannante en fait un développeur de surface. Il en résulte une limitation de la formation des cristaux d'argent, notamment dans les parties fortement insolées. Ceci confère au révélateur un effet compensateur. En effet, en atténuant les densités des hautes lumières, il permet de limiter l'écart des densités extrêmes des images présentant normalement de forts contrastes.

De plus, cette même action tannante limite le développement parasite autour des zones ayant reçu une lamination plus forte. Le pyrogallol produit alors des effets de bords importants, ce qui favorise l'accutance (netteté apparente).

### c Le PMK

L'association pyrogallol-génol, déjà utilisée au début du siècle, constitue les développeurs du PMK. C'est une alliance de deux substances très actives qui fonctionnent en suradditivité. C'est à dire que la somme de leurs actions simultanées est supérieure à la somme de leurs actions considérées isolément. Le génol agit en abrégant la période d'induction du développement suite à l'abaissement de la barrière de potentiel qui entoure chaque grain de sel d'argent. Il amorce le développement, le pyrogallol n'entrant en jeu qu'après celui-ci.

Un litre de solution PMK prête à l'usage est composé de<sup>31</sup> :

Pyrogallol	1 g
Génol	0.1 g
Sulfite de sodium <sup>32</sup>	0.02 g
Métaborate de sodium	6 g

Afin de compenser l'oxydation due à 1 g de pyrogallol par litre, le révélateur devrait contenir 4.15 g de sulfite de sodium<sup>33</sup>. Or, Gordon Hutchings a travaillé à l'obtention d'une image secondaire maximale, c'est pourquoi il a considérablement réduit la quantité de sulfite. Ce dernier ne peut cependant être complètement éliminé de la composition du révélateur. En effet, bien que celui-ci diminue la capacité d'action des développeurs phénoliques tels que le pyrogallol, les développeurs aminés comme le génol ont leur action particulièrement inhibée par leur produit d'oxydation. Un accroissement de sulfite augmente leur capacité. De plus, il est un élément important favorisant la suraditivité.

Gordon Hutchings a voulu élaborer une formule limitant la formation d'une densité de support + voile importante, permettant aux films d'avoir la sensibilité annoncée par les fabricants, contrairement aux anciennes formules plus faibles. Il a également veillé à l'obtention d'effets de bords importants en ayant pour constant souci la stabilité et la répétabilité de son développement.

Les qualités de ce révélateur sont reconnues de manière unanime.

## 2 Le bain d'arrêt

Le bain d'arrêt utilisé généralement au cours des traitements noir et blanc est composé de 30 cm<sup>3</sup> par litre d'acide acétique à 28%. Le pH étant une variable conditionnant le gonflement de la gélatine, il est préférable d'utiliser un bain d'arrêt moins concentré après le développement au PMK. En effet, la forte variation de pH entre les deux bains

---

<sup>31</sup> Hutchings Gordon, The book of pyro, Ralph Talbert, Granite Bay Californie, 1991, p 55.

<sup>32</sup> Une fois en solution avec le métaborate de sodium (composé basique de la solution B), le bisulfite de sodium (composé acide aidant à une meilleure conservation de la solution A contenant le pyrogallol) se transforme en sulfite de sodium.

peut entraîner une réticulation de la gélatine. C'est pourquoi, à la suite d'un développement au PMK, il est souhaitable d'employer un bain d'arrêt à 15 cm<sup>3</sup> par litre d'acide acétique à 28%, afin de limiter ce phénomène.

## 3 Le fixateur

Le fixateur employé au cours du traitement peut influencer sur la densité finale de l'image secondaire. Bien que la formation de celle-ci résulte de la polymérisation pendant le développement de la forme oxydée du pyrogallol avec la gélatine, cette polymérisation ainsi que l'oxydation ne se termine pas à la fin de ce traitement et peut se prolonger dans les bains suivants.

### a Fixateur acide (F24)

Composition :

Eau	500 mL
Thiosulfate de Sodium (Hypo)	240 g
Sulfite de Sodium (Anhydre)	10 g
Bisulfite de Sodium	25 g
Eau pour faire	1 L

La légère acidité de ce fixateur est due à la présence de bisulfite de sodium. L'emploi de ce fixateur est recommandé par Gordon Hutchings, car il permet, selon lui, une image secondaire plus importante que celle permise par les fixateurs généralement utilisés de nos jours.

---

<sup>33</sup> Montel Pierre et Glafkidès Pierre, cours de chimie photographique, le temps apprivoisé, Paris 1992, p 169.

## b Fixateur acide tannant (F6)

Composition :

Eau	500 mL
Thiosulfate de Sodium (Hypo)	240 g
Sulfite de Sodium (Anhydre)	15 g
Acide acétique (28%)	48 mL
Métaborate de sodium	15 g
Alun de potassium	15 g
Eau pour faire	1 L

L'alun de potassium constitue l'agent tannant de ce fixateur. Cet effet tannant peut limiter la polymérisation encore en cours pendant le fixage, ainsi que l'oxydation du pyrogallol ayant encore lieu dans le bain de lavage final. En effet, cette oxydation, favorisée par l'oxygène contenu dans l'eau de lavage, peut être limitée si la gélatine est rendue trop imperméable par le fixateur.

## c Fixateur non acide (thiosulfate de sodium)

Le fixateur contenant 240 g de thiosulfate de sodium (hypo) pour un litre d'eau n'est pas acide. Cette caractéristique peut avoir une influence sur la formation de l'image secondaire.

# 4 Les solutions post-fixage

## a Accentuation de l'image secondaire

La teinte augmente lors du lavage mais il existe également deux solutions préconisées par Gordon Hutchings pour forcer la teinte à ce stade : une solution de métaborate de sodium ou le révélateur usagé. Le caractère basique de chacune de ces solutions peut densifier l'image secondaire.

## b Suppression de l'image secondaire

Une fois apparue, la teinte jaune est devenue quasi permanente du fait de la polymérisation du produit d'oxydation du pyrogallol avec la gélatine.

Pourtant, plusieurs utilisateurs de PMK font part du traitement qu'ils utilisent afin de diminuer jusqu'à éliminer la densité de l'image secondaire après le fixage.

Traitement recommandé dans le cas où le film n'a pas encore été séché :

Eau (température ambiante)	750 ml
Sulfite de sodium (anhydre)	10 g
Acide acétique, 28%	45 ml
Eau pour faire	1 L

Plonger le négatif jusqu'à ce que la teinte ait disparu, puis rincer pendant 20 minutes avant de sécher.

Certains prétendent que l'on peut paramétrer sa teinte en alternant le plongement dans ce bain et dans le révélateur usagé.

## c Blanchiment de l'argent du négatif conservant l'image secondaire

L'image formée par l'argent peut être supprimée, ne laissant apparaître que l'image secondaire sur le négatif. Certains utilisateurs de PMK blanchissent leur négatif et tirent ensuite le phototype sur papier à grade élevé afin d'obtenir des images présentant une granulation quasiment inexistante.

Ici, l'image secondaire ne sera blanchie qu'afin de mesurer sa teinte et sa modulation en densité.

Pour ce faire, on peut recourir au blanchiment au dichromate de potassium comme suit :

### **Blanchiment**

Eau déminéralisée	1L
Dichromate de potassium	90 g
Acide sulfurique concentré	96 mL

### **Rinçage**

Eau déminéralisée	1L
Sulfite de sodium	100 g

Plonger le film dans le blanchiment pendant trente secondes. Rincer, puis plonger l'échantillon dans la solution de rinçage. Rincer à nouveau.

## **B** LE TIRAGE SUR PAPIER A GRADE VARIABLE

### **1** **Fonctionnement du papier à grade variable par action chromatique**

Le Multigrade IV RC de luxe d'Ilford est composé de 3 couches de rapidité identique mais de sensibilité spectrale différente (toutes sont cependant sensibles au vert et au bleu).

En annexe, vous trouverez la courbe de sensibilité spectrale globale du papier telle qu'elle apparaît dans les documents techniques d'Ilford. Vous trouverez également les courbes de sensibilité spectrale de chacune des émulsions composant le papier.

Dans le produit final, les sensibilités spectrales respectives initiales sont modifiées par suite d'un ajout complémentaire de sensibilisateur lors de l'étendage. L'incidence de cet ajout sur chaque émulsion varie en fonction de leur sensibilisation initiale propre. L'émulsion III subit une faible influence alors que l'émulsion I subit une influence maximale. En fonction de cela, il est pratiquement impossible de démontrer la sensibilité réelle de chaque composante sur le produit final. Il est donc plus exact de se référer à la sensibilité globale du papier, quantifiable de manière plus juste. Sa courbe de sensibilité spectrale globale indique une sensibilité allant de 360 à 560 nm, présentant deux pics aux environs de 420 et 530 nm.

Le papier n'est multigrade qu'accompagné de ses filtres. En variant du jaune au magenta, ces derniers influent sur le contraste. Chacune des couches sensibles réagit de manière différente aux longueurs d'onde transmises. L'addition des densités formées dans chacune d'elles génère la densité globale.

## 2 Influence de l'image secondaire jaune lors du tirage sur papier à grade variable

### a Filtrage doux progressif

De par sa teinte, l'image formée par l'argent et la purpurogalline modifie la répartition spectrale du flux lumineux transmis par le phototype, différemment de l'image formée par de l'argent seul. Dans la mesure où la teinte de l'image secondaire se rapproche de celle d'un filtre de grade faible, elle permet d'exploiter la sensibilité spectrale du papier à grade variable de manière locale alors que ce type de filtre l'exploite de manière globale. En effet, la proportionnalité de l'image secondaire à l'image argentique implique que l'influence que la teinte peut avoir lors du tirage sur ce support est d'autant plus importante que le phototype est dense.

D'une manière logique, cette utilisation entraîne un adoucissement progressif des hautes lumières qui va permettre au papier de restituer un plus grand nombre de valeurs claires ayant été enregistrées par le négatif lors de la prise de vue.

### b Effet Callier

L'action tannante du pyrogallol a une incidence sur l'effet Callier. La teinte jaune formée, présente à la manière d'un colorant dans la gélatine, est d'autant plus dense que les grains d'argent formés sont gros et nombreux. Elle limite donc la diffusion de la lumière par les grains d'argent, modifiant ainsi le rendu des valeurs lors du tirage par agrandissement. Cependant, lors du tirage sur papier à grade variable, il paraît difficile de dissocier l'influence de la teinte de l'image secondaire indépendamment de la turbidité qu'elle induit.

## c Status à prendre en compte

L'image secondaire ajoute une densité supplémentaire qu'il faut prendre en compte lors du tirage.

Un status est un mode selon lequel le densitomètre effectue ses mesures. Chaque status est adapté au récepteur (œil, papier...) auquel les densités mesurées sont destinées. Il est caractérisé par ses produits spectraux calculés pour chaque longueur d'onde tous les 10 nanomètres. Les produits spectraux, notés  $\Pi$ , sont le produit de la distribution spectrale  $S$  du flux lumineux utilisé (comprenant la source et les filtres) par la sensibilité spectrale  $s$  du récepteur.

Aucun status ne simule la réponse du papier utilisé. En effet, il faudrait avoir à disposition un status simulant une sensibilité spectrale comprise entre 370 nm et 580 nm et présentant deux pics d'absorption à 420 nm et 530 nm. De plus, bien que la sensibilité spectrale du papier à grade variable soit fixe, sa réponse est modifiée selon le filtre utilisé. Il apparaît alors nécessaire de pouvoir bénéficier d'autant de status qu'il existe de filtres.

D'après la table n° 4 de la norme ISO 5-3 : 1995 donnant le logarithme des produits spectraux caractérisant le status M, on peut conclure que ce status n'est pas adapté au récepteur qu'est le papier à grade variable. En revanche, la mesure en B semble être adaptée au papier à grade fixe.

D'après la table n° 3 de la norme 5-3 : 1995, il en est de même pour le status A. Ceci paraît logique puisque ce dernier simule la réponse de l'œil.

La table n° 2 de la norme 5-3 : 1995 caractérisant la mesure en visuel, indique que ce mode de mesure ne peut également convenir.

Chacun des trois canaux B, V et R des status T et E présentés dans les tableaux n° 5 et n° 6 de la norme 5-3 : 1995 ne sont pas plus adaptés au papier à grade variable que les différents modes de mesures précédents.

Aucune des valeurs caractérisant les status pouvant être utilisés ne prennent en compte la sensibilité spectrale exacte du papier à grade variable. Ainsi, quelque soit le status utilisé, la mesure sera fausse.

Si le status « multigrade » existait, de simples mesures du négatif développé au pyrogallol, comparées aux mesures en visuel, mettraient en évidence l'effet compensateur qu'induit l'image secondaire.

Destinés à être tirés, les sensitogrammes vont être mesurés en visuel et en B, V et R status M.

En effet, la norme ISO n°6 préconise la mesure des négatifs noir et blanc en status visuel ; tandis que la majorité des utilisateurs de PMK indique que la mesure en B status M correspond à la réalité du tirage d'un négatif oxydé, même pour un papier à grade variable.

En théorie, rien ne semble convenir. De plus, aucun des éléments de la norme ne nous permet de penser qu'un status peut donner des résultats plus proches des densités réelles de tirage qu'un autre. Il est donc nécessaire de déterminer de manière expérimentale le status qui permet d'obtenir les mesures s'approchant le plus de la réalité du tirage.

Remarque : d'après ses produits spectraux, la mesure de densité en visuel prend en partie en compte l'image secondaire. De fait, sa comparaison à la densité au bleu mesurée en status M ne permet pas de déterminer la proportion exacte de l'image secondaire par rapport à l'image argentique. Tout au long des essais, sa présence ne pourra être quantifiée que d'une manière relative.

# 4 EXPERIMENTATIONS

---

Afin de déterminer l'influence de l'image secondaire lors du tirage sur papier à grade variable, l'impact qu'ont les différents traitements sur sa formation est étudié. Le traitement au PMK est caractérisé à partir d'un premier traitement qui sert d'étalon. Les paramètres sont ensuite un à un modifiés afin de quantifier l'influence de chacun sur la densité de la teinte jaune contenue dans les émulsions.

Cette étape permet de choisir la formule optimale à utiliser sur les échantillons destinés au tirage. Son but est de déterminer le traitement qui donne aux films l'image secondaire la plus importante.

Parallèlement, l'image secondaire est isolée afin d'être analysée de manière précise.

Afin d'établir une comparaison avec un révélateur moderne, les films sont développés dans l'XTOL.

Les sensitogrammes ainsi obtenus sont contactés sur papier à grade variable afin de pouvoir déterminer les status à utiliser ainsi que la dynamique reproduite et le rendu des valeurs obtenu selon le traitement subi.

# A ÉMULSIONS TESTEES

Les films choisis sont : **ILFORD HP5 plus** n° d'émulsion 13BHE1C01-02

(ISO 400 annoncé) ;

**ILFORD 100 Delta Professional** n° d'émulsion 12DTB1C07-02

(ISO 100 annoncé) ;

**KODAK T-Max Y** n° d'émulsion 592115

(ISO 400 annoncé).

L'HP5+ est une émulsion sensible. Elle est dotée d'une granulation élevée, comparée à d'autres lors d'une séance de travaux pratiques en sensitométrie au cours de la première année d'enseignement. L'oxydation lors du développement au pyrogallol étant proportionnelle à l'argent réduit, l'HP5+ se présente comme étant une émulsion susceptible d'offrir une image secondaire importante.

De granulation plus fine, la TMY a pour courbe caractéristique une longue rectiligne qui semble ne pas s'amortir. Il est donc intéressant d'étudier l'influence que peut avoir la teinte jaune sur le rendu de ses hautes lumières lors du tirage.

La 100 Delta Professional est une émulsion à grains fins, dotée d'une technologie différente des deux précédentes. C'est pourquoi il est intéressant d'étudier son comportement lors d'un développement au pyrogallol.

## B EXPOSITION DES SENSITOGAMMES

### 1 Procédure

#### a Simple gamme

L'exposition au sensitographe type VI sous gamme carbone permet d'explorer l'étendue utile de l'émulsion. Une gamme comprend 21 plages notées n et s'incrémentant selon la formule :  $D_n = 0.15 (n-1) + 0.23$ .

Les réglages sont les suivants :

Lampe L 168

U=88,5 Volts

D=0,196 m

Filtre : 4A

t=1/50 s

L'emploi de densités neutres est tel que le **logarithme lamination** appliqué aux films sur la **plage 11** est égal à **-1.78** pour l'HP5+ et la TMY, et **-1.21** pour la 100 Delta Professional.

#### b Double gamme (ou Dynamique plus)

Afin d'exploiter pleinement les caractéristiques des émulsions développées au pyrogallol, le système d'exposition peut être également composé du sensitographe type VI muni de deux gammes carbones superposées. Ce procédé permet alors d'étudier le film sur une dynamique plus importante ( $\Delta \log h = 6.46$ ) qu'à l'accoutumée ( $\Delta \log h = 3.22$ ).

Les logarithmes lamination induits par chaque plage formée ne sont pas directement dépendants de l'addition des densités des plages des deux gammes. Il faut prendre en compte les phénomènes de réflexion et de transmission engendrés par l'addition des dioptries. A cet effet, ces logarithmes lamination ont été recalculés au laboratoire de

sensitométrie en utilisant, comme étalon, plusieurs sensitogrammes exposés sur films négatifs couleurs sous simple charte. Il en résulte les réglages suivants :

Densités « calculées » de la gamme : 0.42-0.72-1.04-1.36-1.67-1.96-2.26-2.58-2.91-3.22-**3.52**-3.81-4.14-4.48-4.80-5.14-5.47-5.81-6.11-6.41-6.88.

Lampe L 168

U=88,5 Volts

D=0,15 m

Filtre : 4A

t=1/10 s

L'emploi de densité neutre n'est pas nécessaire. En effet, l'éclairement autorisé par le système étant relativement faible, les films dont la sensibilité est inférieure à ISO 800 sont tous exposés de la même manière.

**Soit logarithme lamination sur la plage 11 = - 0,81**

## 2 Précision du sensitographe

La précision du sensitographe type 6 n'est pas absolue. La légère variation des éléments suivants peut être la cause d'une non répétabilité de l'exposition : la distance de la lampe, son intensité lumineuse, la vitesse du chariot.

Cette précision a été quantifiée : lorsque l'incertitude due à l'erreur humaine est réduite au minimum, elle est inférieure ou égale à  $\pm 0.035$  en log lamination dans le cas où l'on utilise une simple gamme carbone. Or, deux gammes superposées sont ici utilisées, et bien que les log lamination aient été recalculés, cette pratique ajoute une légère incertitude quant à la précision de l'exposition.

Il faut tout de même rappeler que le type 6 est un système d'exposition en moyenne dix fois plus précis qu'un appareil de prise de vue.

## C INCERTITUDE DES MESURES

### **1 Procédure de certification et d'étalonnage du densitomètre**

Le densitomètre utilisé est le 310 de chez X-Rite. Il est livré avec un certificat de calibration et doit subir une procédure de certification de manière régulière. La procédure de calibration nécessaire avant chaque série de mesures se fait à l'aide d'une gamme carbone neutre dont la précision respecte la clause 5.3.5 figurant en page 2 de la norme ISO n°6-1993 : « *La densité spectrale diffuse par transmission de chaque plage du modulateur de lumière pour l'ensemble de l'intervalle de longueurs d'onde compris entre 400 nm et 700 nm ne doit pas dépasser 5% de la densité moyenne obtenue dans le même intervalle ou une valeur de 0.03, quelque soit la plus grande valeur. Dans l'intervalle de 360 nm à 400 nm, il ne faut pas dépasser 10 % de la même densité moyenne ou une valeur de 0.06, quelque soit la plus grande valeur* ».

Lorsqu'elle est mesurée en spéculaire, cette gamme présente une dominante. A ce propos, vous trouverez en annexe les densités spectrales des plages 1 et 11 mesurées au spectrophotomètre Hewlett Packard diode array 8452A. Ces graphiques mettent en évidence le fait que la gamme présente une absorption dans les bleus qui décroît de manière lente et linéaire vers les grandes longueurs d'onde. Cependant, cette mesure est en mode spéculaire alors que le densitomètre mesure en standard diffus, mode dans lequel la gamme apparaît comme neutre. Comme le système d'exposition du type 6 est composé d'une source que l'on peut assimiler à une source ponctuelle, on est donc dans le cas d'une simulation standard diffuse et la clause 5.3.5 est respectée.

## **2** status utilisés

Afin de pouvoir quantifier la dominante jaune produite par le PMK, les sensitogrammes vont être mesurés en Visuel et en status M. On a vu précédemment d'une manière théorique qu'aucun de ces status ne pouvait convenir au tirage sur papier à grade variable. Cependant, ce n'est que dans la seconde partie des expérimentations, consacrée au tirage, que l'outil diagramme de Jones permettra de mettre en défaut ces status et de calculer les corrections à y apporter afin d'obtenir des mesures de densité reflétant la réalité du tirage.

## D TRAITEMENT DU NEGATIF AU PYROGALLOL

### 1 Détermination d'une combinaison

#### a Étude gamma / temps sur les films choisis avec formule PMK

##### (i) *Traitement*

Le révélateur PMK a été préparé avec de l'eau déminéralisée et non avec de l'eau distillée, tel que le préconise G. Hutchings. Le pH du révélateur PMK, mesuré au pH-mètre est de 9.75.

Le bain d'arrêt pour ce premier test est un bain d'arrêt à faible concentration soit 15 cm<sup>3</sup> d'acide acétique à 28% par litre. Le fixateur utilisé est le F24. Le pH de l'eau utilisée au cours de tous les développements suivants est de 7,50.

En se basant sur les recommandations de G. Hutchings dans Pyro soit 13 minutes pour l'HP5+ et 15 minutes pour la TMY ainsi que sur les tests préliminaires, les temps de traitements testés sont les suivants : 10'30 ; 12'30 ; 15' ; 18'15.

Le traitement en cuve Paterson débute immédiatement après mélange de l'eau et des deux solutions composant le révélateur PMK. La température du révélateur est de 20°C. L'agitation est constante et régulière : dans le révélateur, un retournement de la cuve toutes les dix secondes.

Pour tous les développements, une étape de lavage est ajoutée avant le fixage afin d'éviter toute pollution du fixateur par des résidus éventuels de révélateur après le bain d'arrêt.

Le fixage dure 8 minutes.

Le lavage dure une demi-heure pendant laquelle on peut remarquer que la teinte jaune due à l'oxydation s'accroît.

(ii) *Interprétation*

Cf. 12 documents joints en annexe (TMYPMK10, TMYPMK12, TMYPMK15, TMYPMK18, HP5PMK10, HP5PMK12, HP5PMK15, HP5PMK18, DE1PMK10, DE1PMK12, DE1PMK15, DE1PMK18)

- Les valeurs suivantes correspondent aux **contrasts index visuels, en bleu et en vert** des différentes émulsions.

TMY	10'30	12'30	15'	18'15
CI visuel	0.47	0.48	0.56	0.70
CI vert	0.47	0.50	0.57	0.71
CI bleu	0.58	0.60	0.73	0.86

En annexe, courbe de variation du contraste de la TMY en fonction de la durée de développement au PMK

HP5+	10'30	12'30	15'	18'15
CI visuel	0.51	0.54	0.60	0.64
CI vert	0.52	0.56	0.62	0.65
CI bleu	0.59	0.66	0.75	0.80

En annexe, courbe de variation du contraste de l'HP5+ en fonction de la durée de développement au PMK

100 Delta Pro	10'30	12'30	15'	18'15
CI visuel	0.56	0.54	0.65	0.73
CI vert	0.56	0.56	0.66	0.74
CI bleu	0.64	0.66	0.74	0.83

En annexe, courbe de variation du contraste de la 100 Delta Professional en fonction de la durée de développement au PMK

Quelle que soit l'émulsion, le contraste augmente en fonction du temps de traitement, de manière différente en visuel, en vert et en bleu. Le contraste en vert reste proche du contraste visuel, quelque soit l'émulsion et le temps de traitement. Alors que plus le film est développé, plus l'écart entre le contraste visuel et le contraste en bleu grandit, et ce, de manière moins importante pour la 100 Delta Professional que pour les deux autres.

Le contraste en rouge, qui n'apparaît pas ici, est égal au contraste visuel.

- Les valeurs suivantes indiquent **le rapport de la différence entre la densité au bleu et la densité visuelle sur la densité au bleu**. Ce calcul est effectué pour le  $\log h_1$  (à

$D_{\text{visuel}} = 0.10 + S + V$ ), pour le  $\log h_2$  (soit  $-1.20$  pour la 100 Delta Professional et  $-1.80$  pour la TMY et l'HP5+) correspondant à la plage 11 d'une exposition sous simple gamme carbone ainsi que pour le  $\log h_3$  (soit  $-0.20$  pour la 100 Delta Professional et  $-0.81$  pour la TMY et l'HP5+).

Il faut rappeler que ce taux, appelé %IS pour des raisons de commodité, n'est en aucun cas le pourcentage exact de l'image secondaire par rapport à l'image globale. En effet, comme on l'a vu précédemment, les mesures densitométriques ne permettent pas de dissocier la contribution de chacune des densités formées par l'image secondaire et l'image argentique.

<b>TMY</b>	<b>10'30</b>	<b>12'30</b>	<b>15'</b>	<b>18'15</b>
%IS à $\log h_1$	25	11	22	25
%IS à $\log h_2$	24	18	24	24
%IS à $\log h_3$	23	22	23	24

<b>HP5+</b>	<b>10'30</b>	<b>12'30</b>	<b>15'</b>	<b>18'15</b>
%IS à $\log h_1$	22	19	23	24
%IS à $\log h_2$	25	25	25	29
%IS à $\log h_3$	22	22	24	24

<b>100 Delta Pro</b>	<b>10'30</b>	<b>12'30</b>	<b>15'</b>	<b>18'15</b>
%IS à $\log h_1$	8	Problème trait.	8	8
%IS à $\log h_2$	16	13	17	18
%IS à $\log h_3$	14	14	15	15

On peut vérifier que la densité de l'image secondaire est approximativement proportionnelle à la densité de l'image argentique, excepté dans le cas de la 100 Delta Professional où l'image secondaire est proportionnellement moins intense en pied de courbe qu'ailleurs. De plus, elle n'augmente que peu par la suite.

Les pourcentages sont quasi constants quelque soit la durée du traitement. Seule l'HP5+ voit sa part d'image secondaire légèrement augmenter en fonction du temps de traitement.

On remarque que les pourcentages sont quelque peu supérieurs au niveau du  $\log h_2$  mettant ainsi en relief le fait que, au milieu de la partie utile du film, l'image secondaire est relativement plus importante qu'ailleurs. Ce phénomène est moindre pour la TMY.

Les films développés pendant 12'30 ont été traités à part. On peut remarquer que l'image secondaire formée durant ce traitement est plus faible. L'air en contact avec la surface du révélateur n'a pas été renouvelé puisque la cuve n'a pas été ouverte afin d'y insérer d'autres films. On peut en conclure que l'oxydation aérienne du révélateur favorise nettement l'augmentation de la densité de l'image secondaire. De plus, cela implique que les pourcentages d'image secondaire qui vont être calculés pour tous les traitements suivants ne sont comparables qu'à condition que le protocole établi soit respecté de manière scrupuleuse (durée et nombre d'ouvertures de la cuve).

- Les valeurs suivantes sont relevées sur la **courbe de densité visuelle**. La valeur de  $\log h$  est celle correspondant à une densité visuelle de  $0.10+S+V$ . La valeur de  $\Delta D$  est la différence entre cette densité et celle située à  $\log h_{0.10+S+V} + 1.30$ .

<b>TMY</b>	<b>10'30</b>	<b>12'30</b>	<b>15'</b>	<b>18'15</b>
Log h	-2.65	-2.67	-2.80	-2.88
$\Delta D$	0.56	0.59	0.73	0.90

<b>HP5+</b>	<b>10'30</b>	<b>12'30</b>	<b>15'</b>	<b>18'15</b>
Log h	-2.50	-2.58	-2.72	-2.88
$\Delta D$	0.61	0.66	0.73	0.78

<b>100 Delta Pro</b>	<b>10'30</b>	<b>12'30</b>	<b>15'</b>	<b>18'15</b>
Log h	-2.08	Problème	-2.24	-2.32
$\Delta D$	0.68	traitement	0.77	0.86

En annexe, courbe de variation du  $\log h$  à  $D_{\text{visuel}} = 0.10+S+V$ , en fonction de la durée de développement au PMK, et courbe de variation de  $D_m - D_n$  en fonction de la durée de développement (courbe de densité visuelle)

- Les valeurs suivantes sont relevées sur la **courbe de densité au bleu**. La valeur de  $\log h$  est celle correspondant à une densité au bleu de  $0.10+S+V$ .

<b>TMY</b>	<b>10'30</b>	<b>12'30</b>	<b>15'</b>	<b>18'15</b>
Log h	-2.71	-2.80	-2.83	-2.95
$\Delta D$	0.80	0.78	0.94	1.30

<b>HP5+</b>	<b>10'30</b>	<b>12'30</b>	<b>15'</b>	<b>18'15</b>
Log h	-2.75	-2.76	-2.84	-3.02
$\Delta D$	0.71	0.84	0.94	1

<b>100 Delta Pro</b>	<b>10'30</b>	<b>12'30</b>	<b>15'</b>	<b>18'15</b>
Log h	-2.23	Problème	-2.23	-2.42
$\Delta D$	0.76	traitement	0.84	1

En annexe, courbe de variation du  $\log h$  à D bleu =  $0.10+S+V$ , en fonction de la durée de développement au PMK, et courbe de variation de  $D_m-D_n$  en fonction de la durée de développement (courbe de densité au bleu)

Il en résulte les temps de traitement suivants :

Durée	<b>TMY</b>	<b>HP5+</b>	<b>100 Delta Pro</b>
Calculée sur la courbe de densité visuelle	16'20	18'15	16'05
Calculée sur la courbe de densité au bleu	10'30	12'	13'

On constate la grande différence de traitement entre les deux modes de calculs.

(iii) *Traitement des films selon la durée calculée à partir de la courbe visuelle*

Cf. 3 documents joints en annexe (TMYPMKN1, HP5PMKN1, DE1PMKN1)

- Mesure du **contrast index**

Contrast Index	TMY	HP5+	100 Delta Pro
courbe visuelle	0.73	0.76	0.79
vert	0.73	0.76	0.81
bleu	0.93	0.91	0.86

Ces valeurs montrent le développement trop fort, entraînant un contraste trop élevé. On remarque cependant que les contrastes visuel et en vert sont quasiment identiques. Le contraste en bleu est, bien sûr, plus grand, mais présente une différence plus ou moins importante avec le contraste visuel, selon l'émulsion.

- Mesure du **support+voile**

S+V	TMY	HP5+	100 Delta Pro
courbe visuelle	0.29	0.46	0.34
rouge	0.25	0.42	0.30
vert	0.30	0.47	0.34
bleu	0.31	0.55	0.30

Ces résultats ne sont pas significatifs du fait d'un développement trop important. On peut tout de même constater la quasi neutralité de la TMY en Dmin, alors que l'HP5+ présente dès le pied de courbe, une forte dominante jaune et la 100 Delta Professional, une légère dominante magenta.

- Les valeurs suivantes indiquent **le rapport de la différence entre la densité au bleu et la densité visuelle sur la densité au bleu.**

	<b>TMY</b>	<b>HP5+</b>	<b>100 Delta Pro</b>
%IS à log h <sub>1</sub>	15	23	Dom magenta
%IS à log h <sub>2</sub>	23	26	17
%IS à log h <sub>3</sub>	23	26	15

La 100 Delta Professional présente une image secondaire d'une faible importance.

L'image secondaire observable sur la TMY est nettement plus faible dans les ombres qu'ailleurs.

L'HP5+ montre la teinte jaune la plus importante mesurée parmi les émulsions testées.

- Log h<sub>D0.10+S+V</sub> et ΔD mesurés sur la **courbe de densité visuelle**

	<b>TMY</b>	<b>HP5+</b>	<b>100 Delta Pro</b>
Log h	-2.87	-2.89	-2.31
ΔD	0.94	0.96	0.93

Ces résultats sont dus à une mauvaise manipulation lors du développement des sensitogrammes destinés à l'étude gamma/temps. Mal fermée, la cuve s'est certainement vidée petit à petit entraînant ainsi un développement plus lent qui est resté régulier grâce à l'agitation.

(iv) *Traitement correct des échantillons*

Cf. 3 documents joints en annexe (TMYPMKN2, HP5PMKN3, DE1PMKN3)

Suite à de nouveaux calculs effectués à partir de ces derniers échantillons et des tests préliminaires, on peut déterminer les temps de traitement suivants :

Durée	<b>TMY</b>	<b>HP5+</b>	<b>100 Delta Pro</b>
Calculée sur la courbe visuelle	13'30	14'	14'

Cependant, il faut souligner que ces temps sont directement liés à un mode d'agitation précis, sans lequel ils n'ont aucune signification. En effet, il a fallu plusieurs essais avant d'obtenir une agitation fiable et donnant des résultats constants. Le révélateur à base de pyrogallol semble être particulièrement sensible aux variations d'agitation.

Le mode d'agitation finalement adopté est le suivant : immédiatement après mélange des solutions formant le révélateur, les deux premières bobines sont insérées dans la cuve. Pendant trente secondes, l'agitation est continue. Après insertion de la troisième bobine, la cuve est agitée énergiquement pendant trente autres secondes. Elle est ensuite renversée et remise à l'endroit toutes les quinze secondes jusqu'à la fin du traitement.

On peut noter que l'HP5+ et la 100 Delta Professional ne subissent pas la même agitation que la TMY au début de leur traitement. Cependant, cela est pris en compte dans la durée de révélation et il est impératif de respecter ce mode d'agitation.

- Observation des **courbes H&D**

On retrouve la longue rectiligne caractéristique de la TMY.

La courbe de l'HP5+ s'amortit plus rapidement dans les hautes lumières que celles de la 100 Delta Professional, présentant ainsi des Dmax moins élevées (si on peut parler de Dmax lorsqu'on se trouve dans un domaine de surexposition).

Pour les trois émulsions, les densités en vert sont pratiquement égales aux densités visuelles.

- Mesure du **contrast index**

Contrast Index	TMY	HP5+	100 Delta Pro
courbe visuelle	0.64	0.66	0.70
vert	0.66	0.67	0.72
bleu	0.83	0.82	0.80

Ici encore, on remarque la faible différence entre le contraste visuel et le contraste en vert. Les contrastes en bleu plus élevés sont caractéristiques de l'apparition de l'image secondaire.

- Mesure du **support+voile**

S+V	TMY	HP5+	100 Delta Pro
courbe visuelle	0.26	0.39	0.32
rouge	0.22	0.36	0.29
vert	0.27	0.40	0.33
bleu	0.25	0.42	0.27

L'HP5+ présente un voile jaune tandis que la TMY et la Delta 100 Professional ont une légère dominante magenta en pied de courbe.

- Les valeurs suivantes indiquent **le rapport de la différence entre la densité au bleu et la densité visuelle sur la densité au bleu.**

	TMY	HP5+	100 Delta Pro
%IS à log $h_1$	14	19	0
%IS à log $h_2$	23	26	16
%IS à log $h_3$	22	23	15

On constate à nouveau que le taux d'image secondaire est supérieur au niveau du log  $h_2$  pour les trois émulsions et ce, de manière plus marquée pour l'HP5+.

Comme on peut le remarquer ici, la densité de l'image secondaire n'est pas strictement proportionnelle à la densité formée par l'image argentique : le taux d'image secondaire est relativement plus faible dans les ombres. Il est particulièrement intéressant de constater ce phénomène. En effet, l'intérêt de cette teinte jaune réside dans son influence sur le rendu des hautes lumières lors du tirage. Si l'image secondaire est relativement plus importante au niveau des hautes lumières, son effet se fera d'autant plus sentir. De plus, les ombres ne seront pas trop adoucies.

- **Log h D<sub>0.10+S+V</sub> et ΔD** mesurés sur la courbe de densité visuelle

	<b>TMY</b>	<b>HP5+</b>	<b>100 Delta Pro</b>
ΔD	0.80	0.80	0.805
Log h	-2.80	-2.68	-2.25
Sensibilité ISO	500/28°	400/27°	125/22°

Les sensibilités relevées sont supérieures ou égales à celles annoncées par les fabricants. Ces sensibilités sont calculées en se basant sur la densité visuelle conformément à la norme ISO n°6. Cependant, seule l'étape de tirage permettra de dire s'il est juste de considérer cette densité lorsque l'on mesure un négatif présentant une image secondaire destiné à être tiré sur papier à grade variable.

*La TMY et l'HP5+ présentent une image secondaire plus importante que celle de la 100 Delta Professional.*

*L'image secondaire n'est pas strictement proportionnelle à l'image argentique : elle est moins importante en pied de courbe.*

*Selon les calculs préconisés par la norme ISO n°6, le PMK donne aux films une sensibilité égale ou légèrement supérieure à celle annoncée par les fabricants.*

A partir de la combinaison révélateur - bain d'arrêt – fixateur testée précédemment, les paramètres vont varier un par un afin de pouvoir quantifier leur influence respective sur la formation de l'image secondaire.

Les caractéristiques obtenues à chaque nouveau traitement sont comparées à celles du traitement étalon définies plus haut.

## b Variation du fixateur utilisé

Dans un premier temps, d'autres fixateurs sont testés. Le F6, fixateur tannant, correspond au type de fixateur plus généralement utilisé de nos jours. Son emploi dans cette expérience va permettre de déterminer s'il affecte de manière importante la formation de l'image secondaire. Le second fixateur testé n'est pas acide. De ce fait, il peut favoriser l'apparition d'une image secondaire plus dense que celle permise par le F24.

### (i) F6

Cf. 3 documents joints en annexe (TMYPMKF1, HP5PMKF1, DE1PMKF1)

Les temps de développement et le mode d'agitation précédents sont conservés. Le bain d'arrêt utilisé est composé de 15 mL d'acide acétique à 28% par L. L'étape de lavage avant le fixage est conservée. Le fixateur employé est le F6 pendant 8 minutes. Le lavage final dure une demi-heure.

- Mesure du **support+voile** (différence avec le traitement étalon)

S+V	TMY	HP5+	100 Delta Pro
courbe visuelle	0.26 (0)	0.38 (-0.01)	0.32 (0)
rouge	0.23 (+0.01)	0.35 (-0.01)	0.30 (+0.01)
vert	0.28 (+0.01)	0.39 (-0.01)	0.33 (0)
bleu	0.26 (+0.01)	0.38 (-0.04)	0.28 (+0.01)

L'emploi du F6 limite la formation du voile jaune de l'HP5+ qui apparaît lors de l'utilisation du F24.

Les Dmin des autres émulsions ne sont que très peu modifiées.

- Les valeurs suivantes indiquent **le rapport de la différence entre la densité au bleu et la densité visuelle sur la densité au bleu** (différence avec le traitement étalon)

	<b>TMY</b>	<b>HP5+</b>	<b>100 Delta Pro</b>
%IS à log h <sub>1</sub>	5 (-9)	9 (-10)	Dominante magenta
%IS à log h <sub>2</sub>	15 (-8)	17 (-9)	9 (-7)
%IS à log h <sub>3</sub>	17 (-5)	16 (-7)	11 (-4)

L'utilisation de ce fixateur diminue de manière considérable la densité de l'image secondaire et ce, particulièrement dans les ombres où le taux d'image secondaire est plus de deux fois inférieur à celui obtenu avec le F24.

Au vu de l'effet néfaste du F6, on peut conclure que l'utilisation de ce fixateur est à exclure lorsque l'on veut obtenir une image secondaire importante. Il est préférable d'avoir recours à un fixateur non tannant.

*Le fixateur acide tannant limite la formation de l'image secondaire sur les trois émulsions testées. Il est donc préférable d'utiliser le F24.*

(ii) *Fixateur composé de thiosulfate de sodium seul*

Cf. 3 documents joints en annexe (TMYPMKF2, HP5PMKF2, DE1PMKF2)

Les temps de développement et le mode d'agitation précédents sont conservés. Le bain d'arrêt utilisé est composé de 15 mL d'acide acétique à 28% par litre. L'étape de lavage avant le fixage est conservée. Le fixateur employé est composé de 240 grammes de thiosulfate de sodium par litre. Le fixage dure 8 minutes. Le lavage final dure une demi-heure.

- Mesure du **support+voile** (différence avec le traitement étalon)

S+V	TMY	HP5+	100 Delta Pro
courbe visuelle	0.27 (+0.01)	0.42 (+0.03)	0.33 (+0.01)
rouge	0.24 (+0.02)	0.38 (+0.02)	0.30 (+0.01)
vert	0.28 (+0.01)	0.43 (+0.03)	0.33 (0)
bleu	0.26 (+0.01)	0.47 (+0.05)	0.29 (+0.02)

L'utilisation de ce fixateur fait que les  $D_{min}$  augmentent de manière non négligeable, notamment celles de l'HP5+, dont l'apparition du voile jaune est favorisé par ce traitement. L'augmentation de la  $D_{min}$  visuelle a pour effet de décaler la valeur de  $\log h_{0.10+S+V}$ , diminuant ainsi la sensibilité de l'émulsion selon la norme ISO °6.

- Les valeurs suivantes indiquent le **rapport de la différence entre la densité au bleu et la densité visuelle sur la densité au bleu** (différence avec le traitement étalon)

	TMY	HP5+	100 Delta Pro
%IS à $\log h_1$	10 (-4)	19 (0)	4 (+4)
%IS à $\log h_2$	22 (-1)	28 (+2)	18 (+2)
%IS à $\log h_3$	23 (+1)	25 (+2)	16 (+1)

D'une manière générale, l'emploi de ce fixateur augmente la formation de l'image secondaire des émulsions HP5+ et 100 Delta Professional. Il reste sans effet sur la TMY.

*Le fixage non acide, qui s'emploie à bain perdu, augmente légèrement la formation de l'image secondaire, tout en favorisant également l'augmentation de la densité du support + voile en visuel et en bleu. Il est donc préférable d'utiliser le F24.*

## c Utilisation d'une solution post fixage

En fin de traitement, plusieurs solutions sont recommandées afin de modifier la densité de l'image secondaire. Les deux expériences qui suivent ont pour but d'étudier l'influence de chacune d'elles. La troisième vise à supprimer l'image argentique afin de ne laisser apparaître que l'image secondaire.

### (i) Augmentation de l'image secondaire

Cf. 3 documents joints en annexe (TMYPMKS1, HP5PMKS1, DE1PMKS1)

Les temps de développement et le mode d'agitation précédents sont conservés. Le bain d'arrêt utilisé est composé de 15 mL d'acide acétique à 28% par L. L'étape de lavage avant le fixage est conservée. Le fixateur employé est le F24 pendant 8 minutes. La solution post fixage employée ici est le révélateur usagé pendant 2 minutes durant lesquelles la cuve est agitée toutes les trente secondes. Le lavage final dure une demi-heure.

- Mesure du **support+voile** (différence avec le traitement étalon)

S+V	TMY	HP5+	100 Delta Pro
courbe visuelle	0.29 (+0.03)	0.41 (+0.02)	0.33 (+0.01)
rouge	0.25 (+0.03)	0.37 (+0.01)	0.30 (+0.01)
vert	0.30 (+0.03)	0.41 (+0.01)	0.33 (0)
bleu	0.32 (+0.07)	0.47 (+0.05)	0.29 (+0.02)

Ce traitement a tendance à faire augmenter la Dmin en bleu des trois émulsions et ce, de manière moins sensible pour la 100 Delta Professional que pour les deux autres.

Il influe également de manière importante sur la Dmin visuelle, en particulier sur celle de la TMY.

- Les valeurs suivantes indiquent **le rapport de la différence entre la densité au bleu et la densité visuelle sur la densité au bleu** (différence avec le traitement étalon)

	<b>TMY</b>	<b>HP5+</b>	<b>100 Delta Pro</b>
%IS à log $h_1$	17 (+3)	18 (-1)	4 (+4)
%IS à log $h_2$	23 (0)	28 (+2)	16 (0)
%IS à log $h_3$	25 (+3)	25 (+2)	16 (+1)

Le taux d'image secondaire augmente très légèrement pour la TMY et pour l'HP5+.

En revanche, ce traitement n'a d'effet qu'au niveau du pied de courbe de la 100 Delta Professional. Il n'entraîne pas une augmentation proportionnelle mais plutôt irrégulière de la proportion d'image secondaire.

*En plus de sa tendance à donner au film un voile jaune (densité de support+voile), la solution basique post fixage n'a qu'une influence restreinte sur le taux d'image secondaire.*

(ii) *Élimination de l'image secondaire*

Cf. 3 documents joints en annexe (TMYPMKJ1, HP5PMKJ1, DE1PMKJ1)

Le but de cette expérience est de pouvoir disposer d'un sensitogramme développé au pyrogallol mais ne présentant pas d'image secondaire. Il serait alors possible de comparer son rendu à celui dont l'image secondaire est importante.

Les temps de développement et le mode d'agitation précédents sont conservés. Le bain d'arrêt utilisé est composé de 15 mL d'acide acétique à 28% par L. L'étape de lavage avant le fixage est maintenue. Le fixateur employé est le F6 pendant 8 minutes. L'image secondaire étant destinée à être éliminée, il n'est pas nécessaire de favoriser son apparition par l'emploi du F24. Le lavage final dure une demi-heure. Afin d'ôter l'image secondaire, le traitement à base de sulfite de sodium et d'acide acétique, recommandé dans le cas où le film n'a pas encore été séché, est utilisé. Les négatifs y sont plongés pendant deux heures, puis rincés pendant 20 minutes.

- Mesure du **support+voile** (différence avec le traitement étalon, ici le traitement au F6)

S+V	TMY	HP5+	100 Delta Pro
courbe visuelle	0.25 (-0.01)	0.37 (-0.01)	0.31 (-0.01)
rouge	0.22 (-0.01)	0.34 (-0.01)	0.29 (-0.01)
vert	0.25 (-0.03)	0.37 (-0.02)	0.31 (-0.02)
bleu	0.23 (-0.03)	0.35 (-0.03)	0.25 (-0.03)

En comparant ces valeurs à celles obtenues lors de l'emploi du F6 seul, on constate une diminution de la Dmin en bleu et en vert des trois émulsions. Ce traitement influe également sur la Dmin visuelle.

- Les valeurs suivantes indiquent le **rapport de la différence entre la densité au bleu et la densité visuelle sur la densité au bleu** (différence avec le traitement étalon, ici le traitement au F6).

	<b>TMY</b>	<b>HP5+</b>	<b>Delta 100 Pro</b>
%IS à log h <sub>1</sub>	5 (0)	2 (-7)	Dominante magenta
%IS à log h <sub>2</sub>	14 (-1)	13 (-4)	9 (0)
%IS à log h <sub>3</sub>	16 (-1)	15 (-1)	9 (-2)

En se référant toujours au traitement au F6 seul, on peut constater une diminution de l'intensité de l'image secondaire, notamment en ce qui concerne l'HP5+.

Cependant, ce traitement n'élimine pas complètement l'image secondaire.

Il se peut que l'emploi du F6 ait limité son effet : la gélatine, imperméabilisée par l'action tannante de ce fixateur, n'a pas permis une pénétration suffisante de la solution post-fixage.

Il ne sera alors pas possible d'analyser le rendu d'un sensitogramme développé au pyrogallol mais ne présentant pas d'image secondaire. En effet, le taux d'image secondaire de cet échantillon est encore trop important pour être considéré comme négligeable.

*L'image secondaire ne peut être complètement éliminée par un traitement à base de sulfite de sodium et d'acide acétique.*

### *(iii) Isolation de l'image secondaire*

Cf. 3 documents joints en annexe (TMYPMKB1, HP5PMKB1, DE1PMKB1)

Le but de cette expérience est d'éliminer l'image argentique afin de pouvoir effectuer des mesures plus précises sur l'image secondaire. Ces dernières permettront, dans le chapitre suivant, de déterminer de quelle manière cette image peut influencer lors du tirage sur papier à grade variable.

Les temps de développement et le mode d'agitation précédents sont conservés. Le bain d'arrêt utilisé est composé de 15 mL d'acide acétique à 28% par L. L'étape de lavage avant le fixage est conservée. Le fixateur employé est le F24 pendant 8 minutes. Le lavage final dure une demi-heure. L'image argentique est éliminée à l'aide du blanchiment au dichromate de potassium.

- Observation des **sensitogrammes** et des **courbes H&D**

Les échantillons présentent une teinte jaune dont la légère modulation est visible. La densité de l'image secondaire augmente d'une manière constante dans le cas de la TMY alors qu'elle semble atteindre un seuil sur les émulsions HP5+ et 100 Delta Professional. Cela confirme les calculs effectués précédemment, qui mettaient en relief le fait que le taux d'image secondaire est plus important au niveau du  $\log h_2$  qu'au niveau du  $\log h_3$  dans ces deux émulsions.

L'argent a bien été éliminé. Cependant, le blanchiment employé est très puissant et la solution de rinçage contient du sulfite de sodium. C'est pourquoi, il est possible que l'intensité de l'image secondaire ait diminué au cours du traitement.

- Le tableau suivant indique la **différence en densité entre le S+V en visuel et la Dmax en bleu atteinte par l'image secondaire isolée**

	<b>TMY</b>	<b>HP5+</b>	<b>100 Delta Pro</b>
$\Delta D$ bleu	0.18	0.16	0.07

On ne peut quantifier la densité de l'image secondaire supprimée lors du blanchiment. Les densités de l'image secondaire restante dans chaque émulsion sont faibles et présentent un écart peu important entre les valeurs extrêmes.

Ces résultats confirment le fait que la 100 Delta Professional n'est pas sujet à formation d'une image secondaire importante dans son émulsion. Le  $\Delta D$  bleu plus important chez la TMY que chez l'HP5+ découle de la courbe H&D de la TMY ayant pour caractéristique une grande rectiligne. Ce  $\Delta D$  bleu est également induit par le fait que l'augmentation de la densité de l'image secondaire est constante dans cette émulsion alors qu'elle stagne à partir d'une certaine densité dans l'HP5+. Ces résultats ne remettent pas en cause le fait que le pourcentage d'image secondaire est plus important chez l'HP5+ que chez la TMY.

Vous trouverez en annexe les courbes de densités spectrales des teintes jaunes isolées des trois émulsions. Plus loin, ces graphes seront comparés à ceux obtenus en mesurant les filtres de contrastes utilisés lors du tirage sur papier à grade variable.

*Quelque soit l'émulsion, l'image secondaire isolée présente une faible modulation en densité au bleu. Cette densité atteint une valeur seuil dans l'HP5+ et la 100 Delta Professional, alors qu'elle est en constante progression dans la TMY.*

## 2 Durée d'activité du révélateur au pyrogallol après mélange des deux solutions

C'est parce que le pyrogallol contenu dans le PMK s'oxyde rapidement en milieu basique que ce révélateur est conservé en deux solutions séparées dans des flacons bien bouchés.

Les deux traitements qui suivent vont permettre de déterminer les caractéristiques d'un révélateur PMK dont le pyrogallol est déjà largement oxydé avant le début du développement. Cette expérience va montrer si un délai entre le mélange des solutions et le début du développement est permis, ou trop préjudiciable à l'obtention de négatifs exploitables.

Les temps de développement et le mode d'agitation précédents sont conservés. Le bain d'arrêt utilisé est composé de 15 mL d'acide acétique à 28% par L. L'étape de lavage avant le fixage est conservée. Le fixateur employé est le F24 pendant 8 minutes. Le lavage final dure une demi-heure.

### a Développement une demi heure après le mélange

Cf. documents joints en annexe (TMYPMKM1, HP5PMKM1, DE1PMKM1)

- Mesure du **contrast index** (différence avec le traitement étalon)

Contrast Index	TMY	HP5+	100 Delta Pro
courbe visuelle	0.56 (-8)	0.63 (-3)	0.66 (-4)
vert	0.59 (-7)	0.64 (-3)	0.67 (-5)
bleu	0.73 (-10)	0.78 (-4)	0.75 (-5)

On constate que le contrast index de la HP5+, de la 100 Delta Professional et de la TMY diminue de manière importante.

On peut alors dire qu'après une demi-heure pendant laquelle il s'est oxydé, l'activité du révélateur s'amointrit.

- Mesure du **support+voile** (différence avec le traitement étalon)

S+V	TMY	HP5+	100 Delta Pro
courbe visuelle	0.26 (0)	0.40 (+0.01)	0.32 (0)
rouge	0.23 (+0.01)	0.36 (0)	0.29 (0)
vert	0.27 (0)	0.41 (+0.01)	0.32 (+0.01)
bleu	0.25 (0)	0.43 (+0.01)	0.27 (0)

Les densités de S+V sont quasiment identiques à celles obtenues lors du développement immédiat.

- Les valeurs suivantes indiquent le **rapport de la différence entre la densité au bleu et la densité visuelle sur la densité au bleu** (différence avec le traitement étalon)

	TMY	HP5+	100 Delta Pro
%IS à log h <sub>1</sub>	9 (-4)	19 (0)	0 (0)
%IS à log h <sub>2</sub>	22 (-1)	26 (0)	17 (+1)
%IS à log h <sub>3</sub>	23 (+1)	22 (+1)	15 (0)

On ne constate pas de modification notable de la proportion d'image secondaire. Un révélateur plus oxydé, tel que celui qu'on a utilisé pour ce test, ne nuit ni ne favorise la formation d'une image secondaire plus importante.

*Le délai d'une demi-heure après mélange des deux solutions formant le révélateur n'a aucune influence sur la formation d'image secondaire ni sur la densité du support+voile. Néanmoins, le révélateur a perdu de sa puissance.*

## b Développement deux heures et demie après le mélange

Cf. 3 documents joints en annexe (TMYPMKM2, HP5PMKM2, DE1PMKM2)

- Mesure du **contrast index** (différence avec le traitement étalon)

Contrast Index	TMY	HP5+	100 Delta Pro
courbe visuelle	0.54 (-10)	0.60 (-6)	0.65 (-5)
vert	0.56(-10)	0.62 (-5)	0.66 (-6)
bleu	0.69 (-14)	0.75 (-7)	0.75 (-5)

Les différentes valeurs de contraste index de chacune des trois émulsions diminuent de manière significative et, encore une fois, d'une manière plus importante pour la TMY que pour les autres émulsions.

- Mesure du **support+voile** (différence avec le traitement étalon)

S+V	TMY	HP5+	100Delta Pro
courbe visuelle	0.26 (0)	0.39 (0)	0.33 (+0.01)
rouge	0.23 (+0.01)	0.35 (-0.01)	0.30 (+0.01)
vert	0.26 (-0.01)	0.40 (0)	0.33 (0)
bleu	0.26 (+0.01)	0.41 (-0.01)	0.27 (0)

Les valeurs de support + voile ne sont quasiment pas modifiées.

- Les valeurs suivantes indiquent le **rapport de la différence entre la densité au bleu et la densité visuelle sur la densité au bleu** (différence avec le traitement étalon)

	TMY	HP5+	100 Delta Pro
%IS à log h <sub>1</sub>	10 (-4)	17 (-2)	0 (0)
%IS à log h <sub>2</sub>	21 (-2)	18 (-8)	16 (0)
%IS à log h <sub>3</sub>	24 (+2)	23 (0)	15 (0)

Le révélateur oxydé génère une image secondaire moins importante chez l'HP5+ et la TMY. Il reste sans effet sur la 100 Delta Professional. Le produit d'oxydation du

pyrogallol, déjà largement formé dans le révélateur, est moins enclin à s'oxyder dans la gélatine elle-même.

*Le révélateur oxydé perd d'abord de sa puissance puis limite la formation d'une image secondaire par rapport à un révélateur qui vient d'être fabriqué. Il faut donc rappeler l'intérêt d'utiliser son révélateur le plus vite possible après mélange des solutions.*

### 3 Récapitulatif

Lorsque l'air en contact avec le révélateur est renouvelé durant le traitement, l'image secondaire est plus importante. C'est parce que ce dernier s'est à chaque fois déroulé de manière identique (nombre et durée d'ouverture de la cuve) que la comparaison de la formation de l'image secondaire entre les différentes combinaisons a été possible. Cependant, ces résultats peuvent être remis en question malgré les précautions prises durant les développements. En effet, une méthode consistant à développer un sensitogramme étalon à chaque traitement, subissant exactement le même développement que le sensitogramme destiné à subir les traitements suivants différents, aurait été plus rigoureuse. En effet, ce protocole bien plus compliqué à mettre en pratique aurait permis de dissocier avec plus d'exactitude la variation d'image secondaire due au développement de celle qui est due aux traitements suivants. Ce révélateur étant particulièrement sensible à l'agitation, on ne peut garantir que le développement soit identique d'une fois sur l'autre.

Suite aux essais réalisés, le traitement donnant une image secondaire importante et un voile jaune minimum en pied de courbe est le suivant : emploi d'un bain d'arrêt dont la concentration est de 15 cc par L, rinçage, fixage au F24 puis rinçage pendant une demi heure.

Dans l'HP5+ et quelque peu dans la Delta 100, la proportion d'image secondaire semble augmenter légèrement avec la durée de développement.

Un bain de rinçage est nécessaire après le bain d'arrêt, afin d'éviter toute pollution du fixateur. Malgré ce rinçage, ce dernier peut se colorer.

Le fixateur F6 limite fortement la formation de l'image secondaire. Un fixateur tannant a donc une influence sur la formation de l'image secondaire.

Le fixateur non acide favorise très légèrement la formation de l'image secondaire mais génère une augmentation non négligeable de la densité du support + voile.

Avant le lavage final, la teinte n'apparaît presque pas. C'est au cours de ce dernier que l'oxydation du pyrogallol, ayant eu lieu pendant le développement, se matérialise en image secondaire.

La solution post fixage, ici le révélateur usagé, a le même effet sur l'image secondaire que l'emploi du fixateur non acide : augmentation très légère du taux d'image secondaire, accompagnée d'une augmentation de la densité du support + voile.

Il est possible de diminuer de manière notable la densité de l'image secondaire en fin de traitement, mais il paraît impossible de l'éliminer complètement une fois qu'elle est formée.

Ainsi, l'impact du traitement consistant en l'alternance du bain composé de sulfite de sodium et d'acide acétique avec le révélateur usagé, préconisé par certains utilisateurs pour paramétrer leur teinte, est remis en question.

De par sa composition la 100 Delta Professional n'est pas sujet à présenter une image secondaire conséquente. En revanche, les images secondaires contenues dans la TMY et l'HP5+ sont relativement importantes. Leur densité n'est pas exactement proportionnelle à celles de l'argent mais présente des taux d'image secondaire plus importants dans les hautes lumières que dans les ombres. Elles présentent cependant des caractéristiques différentes : alors que le taux d'image secondaire atteint une valeur seuil au milieu de la partie utile de l'HP5+ puis diminue, il demeure constant dans la TMY.

Tout au long des expériences, l'HP5+ s'est montrée nettement plus sensible aux variations de traitements que les deux autres émulsions.

Afin de caractériser l'influence de la teinte jaune lors du tirage, seule la TMY et l'HP5+ seront contactées.

# **E** TRAITEMENT DU NEGATIF DANS L'XTOL

L'XTOL est un révélateur récent mais couramment utilisé en traitement manuel et en bain machine. Son développeur principal est l'isoascorbate (sel d'acide ascorbique), son co-développeur associé est le HMP. Les caractéristiques principales de ce révélateur sont, d'une part, son effet compensateur connu, d'autre part, sa grande accutance quantifiée lors de séances de travaux pratiques de sensitométrie au cours de la troisième année. Il est intéressant de comparer le rendu de sensitogrammes développés dans un révélateur présentant ces caractéristiques communes à celles du PMK. Ainsi, l'influence de l'image secondaire sur le tirage pourra être mesurée indépendamment de l'influence des autres paramètres.

## **1** Étude gamma / temps sur les films choisis

Cf. 12 documents joints en annexe (HP5XTO04, HP5XTO05, HP5XTO06, HP5XTO09, TMYXTO04, TMYXTO05, TMYXTO06, TMYXTO09, DE1XTO04, DE1XTO05, DE1XTO06, DE1XTO09)

Les films exposés sous double charte sont développés dans l'XTOL. Le traitement en bain d'arrêt à 30 mL d'acide acétique à 28% par litre dure trente secondes. Le fixage au fixateur T Max à base d'ammonium non tannant dure quatre minutes. Le lavage dure une demi-heure.

<b>TMY</b>	<b>4'</b>	<b>5'</b>	<b>6'30</b>	<b>9'</b>
Log h	-2.64	-2.76	-2.92	-3.03
$\Delta D$	0.40	0.50	0.70	1.08
<b>HP5+</b>	<b>4'</b>	<b>5'</b>	<b>6'30</b>	<b>9'</b>
Log h	-2.75	-2.87	-3.02	-3.11
$\Delta D$	0.58	0.66	0.69	0.92
<b>100 Delta Pro</b>	<b>4'</b>	<b>5'</b>	<b>6'30</b>	<b>9'</b>
Log h	-2.23	-2.30	-2.42	-2.52
$\Delta D$	0.50	0.56	0.76	0.84

En annexe, courbe de variation du log h à  $D = 0.10+S+V$ , en fonction de la durée de développement à l'XTOL, et courbe de variation de  $D_m-D_n$  en fonction de la durée de développement.

Il en résulte les temps de traitement suivants :

<b>TMY</b>	<b>HP5+</b>	<b>100 Delta Pro</b>
7'10	7'40	7'40

## 2 traitement correct des sensitogrammes

Cf. 3 documents joints en annexe (HP5XTON2, TMYXTON2, DE1XTON2)

- Observation des **courbes H&D**

Alors que l'on pourrait s'attendre à obtenir un rendu neutre comparativement aux émulsions développées au PMK, les sensitogrammes développés dans l'XTOL présentent une légère dominante jaune dans les très hautes lumières correspondant à la zone de surexposition. Lors du développement à l'XTOL, il y a donc également apparition d'une très légère image secondaire qui peut être considérée comme négligeable.

- Mesure du **contrast index** (différence avec traitement au PMK + F24)

Contrast Index	TMY	HP5+	100 Delta Pro
courbe visuelle	0.61 (-0.03)	0.63 (-0.03)	0.63 (-0.07)

Les sensitogrammes développés selon la clause de contraste présentent des contrast index visuels inférieurs à ceux mesurés sur les échantillons développés au pyrogallol.

- Mesure du **support+voile** (différence avec traitement au PMK + F24)

S+V	TMY	HP5+	Delta 100 Pro
courbe visuelle	0.25 (-0.01)	0.48 (+0.09)	0.32 (0)
rouge	0.23 (+0.01)	0.47 (+0.11)	0.31 (+0.02)
vert	0.25 (-0.02)	0.48 (+0.08)	0.32 (-0.01)
bleu	0.19 (-0.06)	0.40 (-0.02)	0.24 (-0.03)

En comparant ces valeurs à celles obtenues avec un traitement au PMK, on constate :

La Dmin visuelle de la TMY a diminué d'un point. Le support + voile présente également une dominante en bleu.

La Dmin visuelle de la Delta 100 Professional n'est pas modifiée. Cependant, sa Dmin en bleu a diminué.

La Dmin visuelle de l'HP5+ a fortement augmenté. Le support + voile a échangé sa dominante en jaune contre une dominante en bleu.

• **Log h D<sub>0.10+S+V</sub> , ΔD et sensibilité ISO**

	<b>TMY</b>	<b>HP5+</b>	<b>100 Delta Pro</b>
ΔD	0.80	0.80	0.80
Log h	-3	-3.11	-2.52
Sensibilité ISO	800/30°	1000/31°	250/25°

L'emploi du XTOL accroît considérablement la sensibilité des émulsions par rapport à la sensibilité annoncée et par rapport au PMK.

*Le développement à l'XTOL génère un contraste index visuel inférieur à celui engendré par l'utilisation du PMK lorsque la clause de contraste de la norme ISO n°6 est respectée.*

*L'XTOL donne aux films une sensibilité plus élevée que celle obtenue au PMK.*

# F SENSITOGRAMMES DESTINES AU TIRAGE

Les essais suivants ne sont réalisés que sur l'HP5+ et la TMY seules destinées à être tirées.

Les sensitogrammes exposés sous double gamme seront contactés afin de quantifier l'écart d'exposition en log h restitué. Ceux exposés sous simple gamme permettront d'étudier le rendu de manière plus fine, puisqu'ils possèdent deux fois plus de plages sur l'étendue utile généralement exploitée lors de prises de vue.

Le décalage d'environ 0.10 des valeurs de log h entre une exposition sous simple gamme et une exposition sous double gamme, certainement dû à un mauvais réglage de la distance de la lampe du Type 6, ne remet pas entièrement en question les résultats trouvés précédemment. Seules les valeurs de sensibilités données par la valeur de log h à  $0.10+S+V$ , sont légèrement erronées. Il reste donc raisonnable de conclure que l'XTOL augmente la sensibilité des émulsions par rapport au PMK.

## 1 PMK

### a Développement au PMK ayant pour référence la densité visuelle

Cf. 2 documents joints en annexe (HP5PMKN4, TPESP2)

- Mesure du **contrast index**

Contrast Index	TMY	HP5+
courbe visuelle	0.64	0.66
vert	0.66	0.67
bleu	0.81	0.83

- Log h  $D_{0.10+S+V}$ ,  $\Delta D$  et **sensibilité ISO**

	TMY	HP5+
$\Delta D$	0.80	0.80
Log h	-2.78	-2.81
Sensibilité ISO	500/28°	500/28°

Les sensibilités obtenues sont légèrement supérieures à celles annoncées par les fabricants.

## b Développement au PMK ayant pour référence la densité au bleu

Cf. 4 documents joints en annexe (HP5PMKT3, HP5PMKT4, TMYPMKT3, TMYPMKT4)

La durée de développement de ces échantillons est diminuée de manière à ce que leur contrast index en bleu soit égal à celui en visuel obtenu lors du traitement précédent. En effet, il est important d'étudier leur rendu, étant donné qu'il n'y a pas d'instrument de mesure adapté permettant de déterminer l'influence des différentes densités du négatif lors du tirage.

- Temps de traitement

<b>TMY</b>	<b>HP5+</b>
11'30	11'45

- Mesure du **contrast index**

<b>Contrast Index</b>	<b>TMY</b>	<b>HP5+</b>
courbe visuelle	0.51	0.56
vert	0.53	0.57
bleu	0.65	0.67

## 2 XTOL

### a Développement à l'XTOL

Cf. 2 documents joints en annexe (HX615, TX545)

- Mesure du **contrast index**

<b>Contrast Index</b>	<b>TMY</b>	<b>HP5+</b>
courbe visuelle	0.62	0.59

- Log h  $D_{0.10+S+V}$ ,  $\Delta D$  et **sensibilité ISO**

	<b>TMY</b>	<b>HP5+</b>
$\Delta D$	0.80	0.80
Log h	-2.91	-2.92
Sensibilité ISO	640/29°	640/29°

## b Développement à l'XTOL afin de faire concorder les contrastes index

Cf. 4 documents joints en annexe (HX640, HXD640, TX552, TXD552)

Afin de pouvoir comparer les rendus, il faut caler les contrast index visuels sur ceux obtenus au PMK, la clause de contraste ne faisant intervenir qu'une étendue de log h plus restreinte.

- **Contrasts index** obtenus au PMK

Contrast Index	<b>TMY</b>	<b>HP5+</b>
courbe visuelle	0.64	0.66

- Mesure du **contrast index**

Contrast Index	<b>TMY</b>	<b>HP5+</b>
courbe visuelle	0.64	0.67

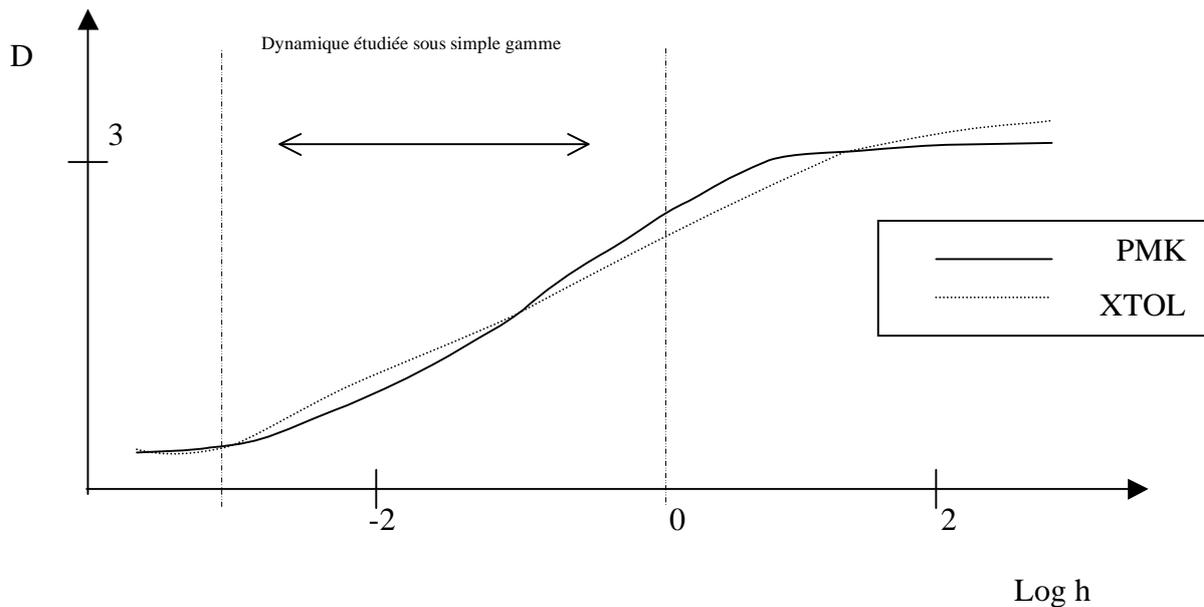
- Observation des **courbes H&D**

À contrast index égal, la courbe visuelle représentant l'HP5+ développée à l'XTOL présente une incurvation inverse de celle représentant l'HP5+ développée au PMK. Toujours dans le cas de l'HP5+, l'écart de densité reproduite sur le même écart en log h lors d'une exposition sous simple gamme, est moindre pour l'XTOL. Ces phénomènes s'observent également pour la TMY. Ceci laisse penser que si le status visuel est adapté

en pratique au tirage sur papier à grade variable, l'effet compensateur de l'XTOL est supérieur à celui produit par le PMK dans le cas d'une exposition sous simple gamme, exploitant la partie utile du film, généralement utilisée.

Cependant, l'observation des courbes caractérisant les échantillons exposés en dynamique plus permet de constater que le développement des très hautes lumières est plus fortement amorti par un traitement au PMK que par un traitement à l'XTOL.

La figure suivante illustre ce phénomène :



L'effet tannant du pyrogallol n'amortit que très peu le développement des cristaux d'argent. Il semble que son effet soit limité par la gélatine des émulsions modernes, déjà très tannée lors de la fabrication.

L'exposition en dynamique plus permet d'analyser les très hautes lumières pour lesquelles on peut constater l'effet d'amortissement sur le développement dû au PMK par rapport à l'XTOL.

*D'un point de vue visuel, l'XTOL est plus compensateur que le PMK sur la partie du film généralement utilisée.*

# G TIRAGE

## 1 Détermination des caractéristiques du papier utilisé

Cf. document joint en annexe (CARA00)

Afin de déterminer les courbes caractéristiques du papier Multigrade IV RC de luxe n°18B570X38, une gamme carbone est contactée sous tous les filtres de gradation entière. Les densités de la gamme utilisée sont les suivantes : 0.19-0.35-0.51-0.66-0.83-0.98-1.12-1.27-1.43-1.59-**1.75**-1.91-2.04-2.21-2.36-2.52-2.68-2.84-2.98-3.15-3.37. La lumination appliquée aux expositions sous les différents filtres est de 13.6 lux multipliés par 85 s, soit un **logarithme lumination sur la plage 11=1.31**.

Le révélateur employé est le Multigrade à 20°C pendant 1'30, le fixateur utilisé est l'Hypam pendant 2'. Ce traitement sera identique à tous les développements papiers qui vont suivre.

On peut calculer les étendues utiles d'après la norme ISO 6846 :

Multigrade IV	$D_{s+v}$	$D_T$	9/10 Dmax nette	Dmax nette	Dmax
	0.08	0.12	1.83	2.03	2.11

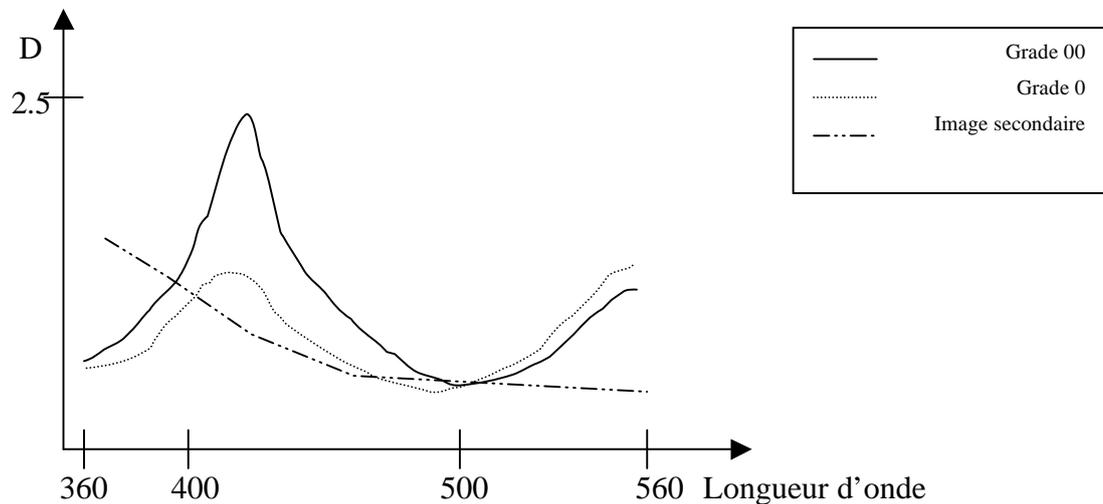
Gradation	00	0	1	2	3	4	5
Log $h_S$ -log $h_T$	1.62	1.42	1.18	0.95	0.73	0.54	0.46
ISO R	R160	R140	R120	R100	R70	R50	R50

## 2 Comparaison entre l'image secondaire isolée et les filtres de contraste

Cf. 10 documents joints en annexe (courbes de densité spectrale des filtres 00, 0, 1, 2, 3, 4, 5, des négatifs développés au PMK puis blanchis HP5+, 100 Delta Professional et TMY)

Les courbes de densité spectrale des filtres de contraste sont à analyser en fonction de la sensibilité spectrale du papier à grade variable utilisé. La courbe de sensibilité spectrale globale du papier indique une sensibilité allant de 360 à 560 nm, présentant deux pics aux environs de 420 et 530 nm.

La figure suivante schématise les courbes de densité spectrale des filtres 00, 0 et de l'image secondaire isolée se trouvant en annexe.



Les teintes jaunes des trois émulsions HP5+, TMY et 100 Delta Professional, mesurées sur les plages les plus denses des sensitogrammes, sont identiques. Ceci est logique puisque cette teinte est directement issue du produit d'oxydation du pyrogallol. La courbe présente une absorption décroissante vers les grandes longueurs d'ondes. La pente, importante de 360 aux environs de 480 nm, s'affaiblit nettement par la suite.

En revanche, les filtres de contraste présentent deux pics d'absorption sur le domaine de sensibilité spectrale du papier à grade variable, l'un en bleu l'autre en vert, et dont l'amplitude est variable selon le niveau de gradation.

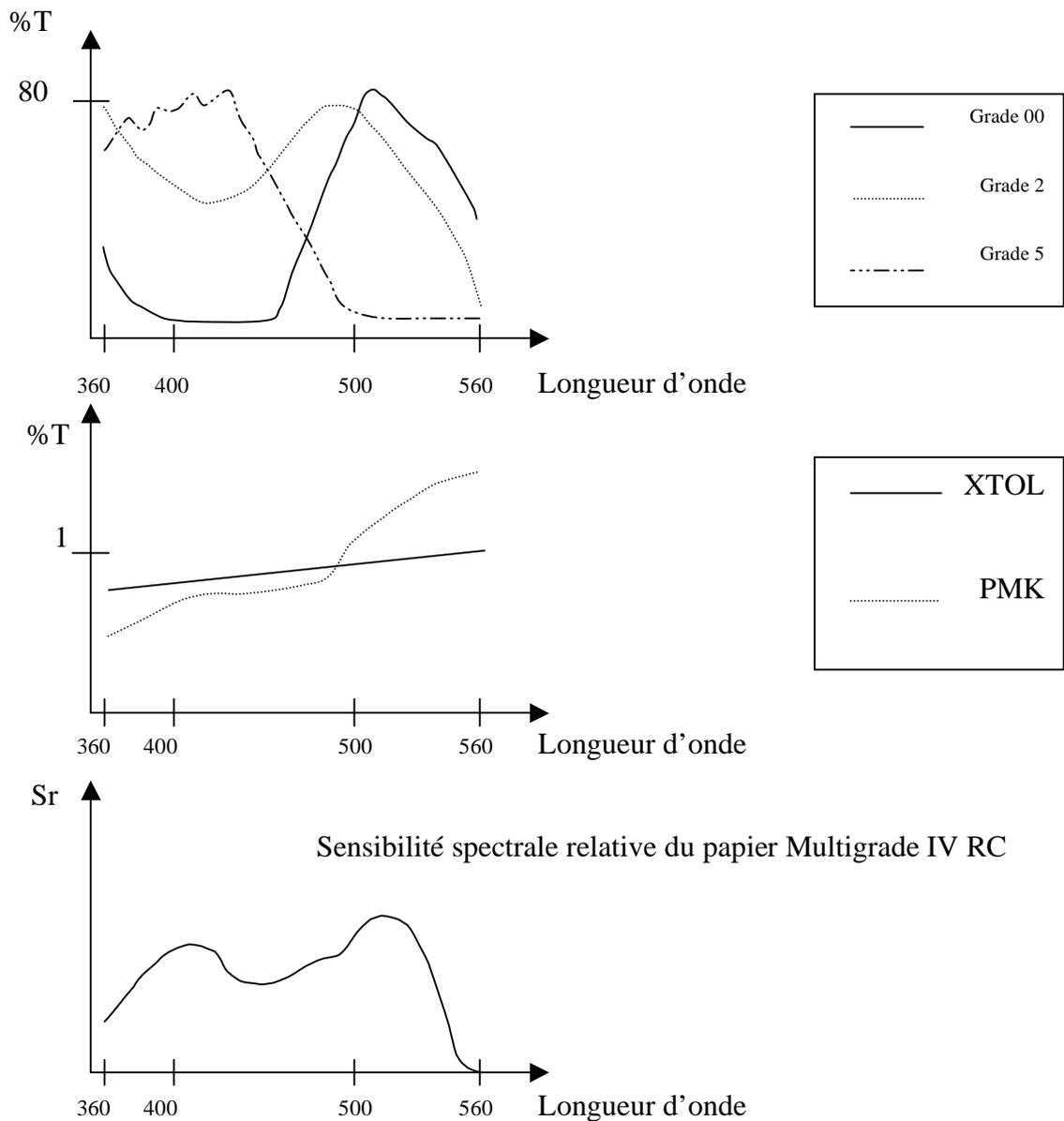
Comme les filtres 0 et 00, l'image secondaire présente une dominante jaune. Cependant, sa teinte, intégrée sur l'ensemble du domaine de sensibilité du papier à grade variable, ne leur est pas comparable. En effet, elle ne présente pas de pic d'absorption dans ce domaine. De plus, on peut remarquer que l'image secondaire est nettement plus dense dans le domaine de l'ultra violet que les filtres de contraste. Or, comme le papier à grade variable est sensible dans l'ultraviolet de 360 à 400 nm, cette caractéristique ne doit pas rester sans influence lors du tirage.

*A la différence de la teinte des filtres 0 et 00 dont elle se rapproche le plus, l'image secondaire présente une absorption dans le domaine de l'ultraviolet, et n'en présente pas aux alentours de 560 nm.*

### 3 Analyse et comparaison de la distribution spectrale des négatifs par rapport à la sensibilité spectrale du papier Multigrade IV

Cf. 13 documents joints en annexe (courbes de transmission spectrale des filtres 00, 0, 1, 2, 3, 4, 5, des négatifs non blanchis HP5+, 100 Delta Professional et TMY traités dans l'XTOL et le PMK)

La figure suivante schématise les courbes de transmission spectrale des filtres 00, 2, 5, d'un négatif développé à l'XTOL et au PMK, ainsi que la sensibilité spectrale du papier à grade variable dont les graphiques plus précis se trouvent en annexe.



La figure précédente permet de visualiser l'influence que peut avoir la non neutralité du phototype développé au PMK.

Le négatif développé à l'XTOL présente une transmission légèrement croissante vers les grandes longueurs d'ondes, soit une très faible dominante jaune. Le même négatif développé dans le PMK transmet de manière croissante les longueurs d'onde de 360 à 410 nm et de 450 à 560 nm. Entre approximativement 410 et 450 nm, le taux de transmission est relativement constant. La dominante jaune du négatif traité au PMK est nettement marquée.

Il apparaît que sous grade faible la transmission du filtre est nulle dans le domaine du bleu. Par conséquent, les longueurs d'onde transmises dans ce domaine par le phototype ne sont pas prises en compte par le papier.

En revanche, sous grade élevé, seules les longueurs d'onde transmises par le phototype dans le domaine du bleu impressionnent le papier.

C'est sous un filtre de grade moyen que l'ensemble des longueurs d'onde transmises par le phototype et appartenant au domaine de sensibilité spectrale du papier à grade variable vont être influentes. C'est donc sous grade moyen que la non neutralité du négatif développé au PMK, par rapport à celui développé à l'XTOL, va prendre toute son importance.

Il est intéressant de remarquer que l'image secondaire limite fortement le pic de transmission du négatif se trouvant dans le domaine de l'ultraviolet entre 300 et 350 nm. Cependant, cette bande passante est en dehors du domaine de sensibilité spectrale du papier à grade variable utilisé ici. D'après les documents techniques fournis par Ilford, cette caractéristique ne peut influencer lors du tirage.

Les mesures effectuées au spectrophotomètre sont spéculaires. Elles reflètent la réalité du tirage par agrandissement sous lumière dirigée.

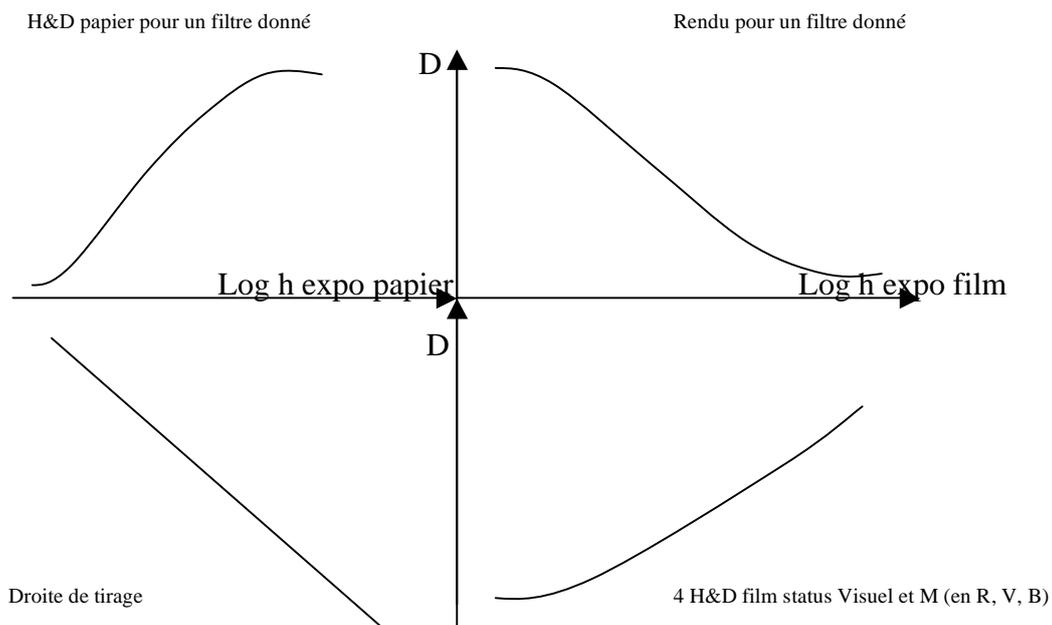
*Sous un filtre de grade moyen, la dominante jaune non uniforme du négatif développé au PMK prend toute son importance.*

## 4 Recherche d'un status approprié au tirage sur papier à grade variable à l'aide d'un diagramme de Jones

Cette expérience vise à montrer d'une manière pratique qu'aucun des status utilisés ne peut convenir au tirage sur papier à grade variable. Elle va également permettre de calculer les corrections à appliquer afin de pouvoir bénéficier de mesures justes.

Pour ce faire, les tirages sous différents filtres de la gamme carbone neutre, matérialisés par les courbes caractéristiques du papier à différents grades, vont être comparés aux tirages aux mêmes grades, d'une même émulsion développée à l'XTOL et au PMK.

A l'aide du diagramme de Jones suivant :



On peut retracer les droites de tirages, soient quatre en tout : une pour chaque mesure.

En théorie, ces droites ont une pente de 1 lorsque le tirage est effectué par contact. En pratique, on trouve des pentes différentes de 1. L'inverse de ces pentes caractérise les facteurs de spectres, facteurs par lesquels il faut multiplier la mesure afin d'obtenir une densité de tirage correcte.

## a À partir de l'HP5+ développée à l'XTOL

Cf. 16 documents joints en annexe (XFS00, XSF0, XSF1, XFS2, XFS3, XFS4, XFS5, rendu X00, rendu X0, rendu X1, rendu X2, rendu X3, rendu X4, rendu X5, CARA00 et HX640)

Lors d'un développement à l'XTOL, les densités en V et R status M sont égales aux densités visuelles. C'est pourquoi l'étude suivante ne porte que sur le status visuel et le canal B du status M.

Les résultats obtenus sont les suivants :

F.S.	Visuel	Bleu status M
00	0.99	1
0	1.06	1.06
1	1.1	1.13
2	1.1	1.13
3	1.05	1.04
4	1.1	1.12
5	1.06	1.09

On peut d'ores et déjà affirmer que le status bleu est adapté au tirage sous filtre 00.

Les deux mesures indiquent des contrastes réels plus élevés que ceux mesurés, quelque soit le grade. Cependant, les valeurs mesurées en visuel induisent un contraste plus proche de la réalité que la mesure en B status M. En effet, les facteurs de spectre en visuel sont en majorité plus proches de 1.

D'après les chiffres trouvés, on peut penser que les densités réelles de tirage sont systématiquement supérieures aux densités mesurées. Or, en plaçant à 45° la droite de tirage d'après la lamination appliquée lors de l'exposition selon la formule  $\log h = \log H - D$  (ici  $\log H = 2.37$ ), on peut retrouver les densités de tirage réelles. Elles sont inférieures à celles mesurées. Le contraste est bien modifié tel qu'on a pu le calculer, mais on remarque, de plus, un décalage constant. Le diagramme de Jones, utilisé afin de tracer la courbe caractéristique réelle du film en fonction du papier sur lequel il est tiré, permet de déterminer les corrections à appliquer.

Corrections	Visuel	Bleu status M
00	aucune	aucune
0	1.06 x D – 0.21	1.06 x D – 0.10
1	1.1 x D – 0.26	1.13 x D – 0.25
2	1.1 x D – 0.29	1.13 x D – 0.23
3	1.05 x D – 0.21	1.04 x D – 0.11
4	1.1 x D – 0.29	1.12 x D – 0.23
5	1.06 x D – 0.25	1.09 x D – 0.18

## b À partir de l'HP5+ développée au PMK

Cf. 16 documents joints en annexe (FS00, FS0, FS1, FS2, FS3, FS4, FS5, rendu 00, rendu 0, rendu 1, rendu 2, rendu 3, rendu 4, rendu 5, CARA00 et HP5PMKN4)

Les résultats trouvés ici sont les suivants :

F.S.	Visuel	Bleu status M	Vert status M	Rouge status M
00			1	
0	0.96	0.73	0.97	0.97
1	0.95	0.72	0.93	0.94
2	0.88	0.69	0.85	0.87
3	0.85	0.66	0.79	0.83
4	0.98	0.78	1.04	0.98
5		1		

Au vu des ces résultats, on peut d'ores et déjà conclure que lorsque l'on tire sous filtre 00, on peut se fier aux densités de tirage données en vert status M. Sous filtre 5, les densités de tirage correctes sont données par le status M en bleu.

Les facteurs de spectre trouvés précédemment indiquent que tous les modes de mesures donnent des valeurs de densité supérieures à leurs valeurs de tirage. Or, en utilisant le diagramme de Jones afin de tracer la courbe des densités de tirage du film à partir de la droite de tirage théorique (placée à 45° selon la formule  $\log h = \log H - D$ , ici  $\log H = 2.42$ ), on constate que ce n'est pas le cas. Bien que les densités obtenues soient partiellement ou complètement inférieures aux densités en bleu, elles sont

systématiquement supérieures ou égales aux densités en vert et donc aux densités visuelles et en rouge. On peut en déduire que la valeur indiquée dans le tableau précédent ne permet pas d'obtenir les densités de tirage à partir des densités visuelles, R, V ou B status M. Il manque un facteur correctif. On trouve ce dernier en comparant les densités de tirage obtenues à l'aide du Jones et celles lues dans un status donné et multipliées par le facteur de spectre correspondant. Il s'agit ici aussi d'une différence constante. On peut alors indiquer les corrections à apporter au status pris en compte lorsque l'on veut obtenir les densités de tirage sur papier à grade variable d'un film développé au PMK :

grade	correction
00	D vert status M sans correction
0	$0.96 \times D \text{ visuel} + 0.15$
1	$0.95 \times D \text{ visuel} + 0.24$
2	$0.69 \times D \text{ bleu status M} + 0.35$
3	$0.66 \times D \text{ bleu status M} + 0.49$
4	$0.78 \times D \text{ bleu status M} + 0.26$
5	D bleu status M sans correction

Pour les gradations 0 à 4, le choix du status est arbitraire. On peut calculer les corrections à appliquer à chaque status : Visuel, M en R V et B.

Les corrections à appliquer aux mesures d'un négatif présentant une dominante non uniforme sont nettement plus importantes que celles à appliquer aux mesures d'un négatif ayant subi un traitement classique. Cette expérience met en défaut le status visuel préconisé par la norme ISO n°6 pour un négatif noir et blanc. Alors que ce status convient à peu près lors d'un traitement classique, il est complètement inadéquat lors d'un traitement au PMK.

Bien qu'inférieures aux densités de tirage réelles, les densités mesurées en visuel (ainsi qu'en R status M) d'un négatif développé au PMK sont cependant celles qui indiquent le contraste le plus proche de la réalité du tirage sur papier à grade variable, pour la plupart des niveaux de gradation.

Du fait de la non neutralité du négatif développé au PMK, on observe qu'à chaque gradation correspondent des densités de tirage réelles très différentes entre elles. En revanche, la quasi neutralité des négatifs ayant subi un traitement classique implique que les densités de tirage réelles sont sensiblement les mêmes quelque soit le filtre de contraste que l'on utilise.

On constate d'une manière générale, pour les grades allant de 0 à 4, un amortissement progressif de la courbe H&D réelle mettant en relief l'effet compensateur induit par le tirage sur papier à grade variable du négatif traité au PMK. En effet, plus les valeurs de densité mesurées sont élevées, plus la densité réelle correspondante est diminuée. Cet effet compensateur est maximal aux alentours des grades 2 et 3.

Le grade 5 entraîne un rendu particulièrement contrasté puisque la densité prise en compte est celle mesurée en B status M, formée par l'argent et l'image secondaire.

En affranchissant le négatif développé au PMK de l'influence de son image secondaire, le grade 00 permet un rendu proche de celui donné par un film ayant subi un traitement classique puisque seule la densité mesurée en V status M est prise en compte.

*Lors d'un traitement au PMK, le status M en Vert et en Bleu donnent des mesures correctes respectivement pour les tirages sur papier à grade variable sous filtres 00 et 5. Dans les autres cas, le status Visuel est celui qui permet de mesurer le contraste le plus proche de la réalité du tirage quelque soit le révélateur employé.*

*D'autre part, l'effet compensateur dû au système image secondaire plus papier multigrade est obtenu sous grades 2 et 3.*

*Ces corrections ne sont valables que pour le papier testé ici et ne peuvent se généraliser à tous les papiers à grade variable.*

## 5 Comparaison des rendus

### a Mode opératoire

Les sensitogrammes sont contactés sous filtre de contraste 2 ½ afin de simuler un rendu de contraste moyen et de bénéficier de l'effet compensateur maximum compris entre les grades 2 et 3, comme on a pu le voir précédemment. L'exposition est calée de manière à ce que les densités extrêmes du papier soient représentées tout en approchant le plus possible de 0.70 la plage dont l'exposition correspond à celle d'un gris à 18% (tolérance de  $\pm 0.10$ ). La valeur de  $\log h_{0.10+s+v}$  sur la courbe caractéristique du négatif représente l'exposition d'un noir à 2%, la valeur de  $\log h$  de l'exposition d'un gris à 18% est donnée par  $\log h_{0.10+s+v} + \log (18/2)$ .

### b HP5+ sous filtre 2 ½

Cf. 3 documents joints en annexe (RHP1145, RHP14, RHX640)

Exposition HP5+	XTOL 6'40	PMK 11'45	PMK 14'
Log h 18%	-2.02	-1.85	-1.85
Densité obtenue sur le tirage	0.68	0.78	0.76
Log H expo	1.82	1.70	2.1

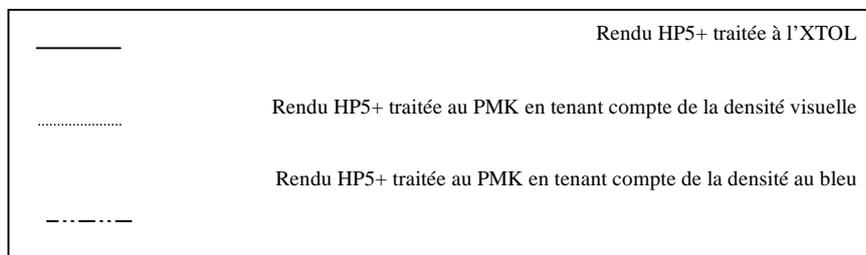
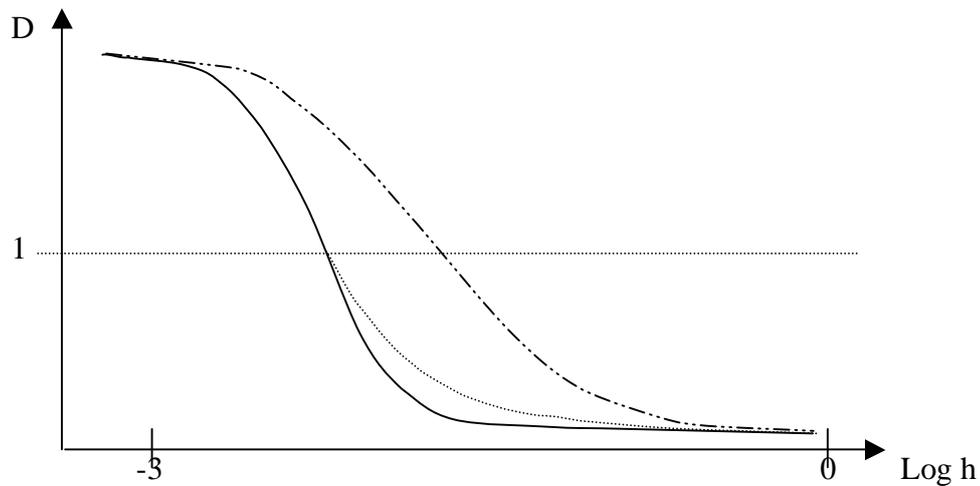
Afin d'obtenir la valeur exacte de 0.70, le log H expo aurait été de :

Log H expo	1.80	1.62	2.04
------------	------	------	------

L'échantillon développé au PMK pendant 14' (calé sur la densité visuelle) nécessite une exposition supérieure d'un diaphragme environ à celle appliquée au sensitogramme développé à l'XTOL. Ceci confirme les calculs de corrections de status effectués au paragraphe précédent.

En revanche, l'échantillon développé au PMK pendant 11'45 (calé sur la densité au bleu) nécessite une lamination inférieure.

- Analyse des rendus



HP5+	XTOL 6'40	PMK 11'45	PMK 14'
ISO R	R110	R130	R120

La différence de rendu entre l'HP5+ traitée dans l'XTOL et la même émulsion traitée dans le PMK se situe au niveau des hautes lumières, à partir de la densité de valeur 1.

L'image secondaire diminue le contraste dans les hautes lumières, ce qui permet au papier de restituer un plus grand nombre de valeurs enregistrées à la prise de vue.

Cette expérience montre, une fois de plus, qu'il est préférable de tenir compte de la densité visuelle lorsque l'on développe au PMK. En effet, le rendu issu du développement au PMK calé sur la densité visuelle se superpose dans les ombres à celui engendré par le développement à l'XTOL. Alors que le rendu issu du développement au PMK calé sur la densité au bleu a un contraste global nettement inférieur.

Le tirage sur papier à grade variable sous filtre 2 ½ d'un négatif présentant une image secondaire engendre un maquillage automatique des parties denses du phototype.

### c TMY sous filtre 2 ½

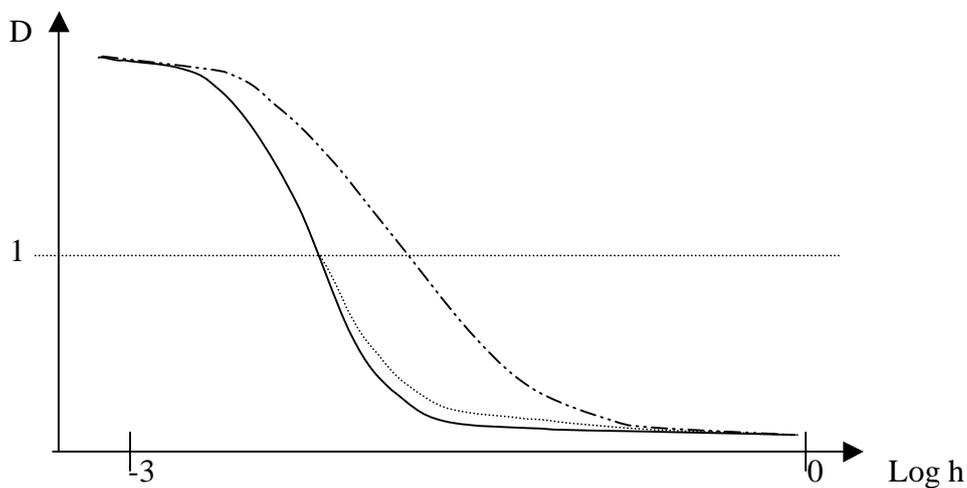
Cf. 3 documents joints en annexe (RTX3, RTPN, RTPCB1)

Exposition TMY	XTOL 5'52	PMK 11'30	PMK 13'30
Log h 18%	-2	-1.78	-1.83
Densité obtenue sur le tirage	0.74	0.74	0.72
Log H expo	1.72	1.61	1.85

Afin d'obtenir la valeur exacte de 0.70, le log H expo aurait été de :

Log H expo	1.68	1.57	1.83
------------	------	------	------

- Analyse des rendus



—	Rendu TMY traitée à l'XTOL
.....	Rendu TMY traitée au PMK en tenant compte de la densité visuelle
- - - -	Rendu TMY traitée au TMY en tenant compte de la densité au bleu

L'influence de l'image secondaire est nettement plus faible dans le cas de la TMY que dans l'HP5+.

TMY	XTOL 5'52	PMK 11'30	PMK 13'30
ISO R	R 120	R140	R 120

Le gain en dynamique permis par le PMK est trop faible dans le cas de la TMY pour être reflété par les calculs et la manière d'arrondir indiqués par la norme ISO 6846.

La longue rectiligne caractéristique de la TMY ainsi que son taux d'image secondaire qui, comme on l'a vu dans le chapitre précédent, évolue différemment de celui de l'HP5+, limitent l'effet compensateur induit par le système.

*Par rapport à un développement à l'XTOL, le développement au PMK calé sur les mesures en Visuel permet d'étendre légèrement la dynamique restituable par le papier en adoucissant les hautes lumières sans modifier le rendu des ombres, et ce, de manière plus notable pour l'HP5+ que pour la TMY. Il faut tout de même noter que l'exposition nécessaire d'un négatif présentant une image secondaire est supérieure à celle d'un négatif n'en présentant pas.*

## 6 Images

Étant donné les résultats de l'expérience précédente, les prises de vue sont réalisées sur l'émulsion HP5+.

Le sujet choisi présente un contraste important, soit plus de 9 diaphragmes entre la plage choisie comme référence à 18% et les hautes lumières.

Les films sont développés dans l'XTOL et le PMK de manière à ce que leur contraste index visuel soient égaux.

Le bracketing de sécurité lors de la prise de vue permet le choix entre différentes vues. Les vues choisies présentent un écart d'exposition selon le traitement subi. Cet écart reflète la variation de la sensibilité des émulsions selon le traitement subi, confirmant ainsi les calculs effectués précédemment.

Les négatifs sont tout d'abord tirés sous filtre 2 ½, sans maquillage, afin de pouvoir constater l'effet compensateur induit par l'image secondaire. Cependant, la faible variation d'inclinaison des rayons lumineux entre les deux prises de vue a fait que le contraste sujet a été quelque peu supérieur lors de l'exposition du négatif destiné à être développé au PMK.

Par conséquent, le faible gain en dynamique, dû au système image secondaire plus papier à grade variable calculé précédemment, n'est pas observable.

Du fait du grand contraste qu'ils présentent, les négatifs sont ensuite tirés sous filtre 1 et maquillés.

A ce grade, l'effet compensateur du système image secondaire plus papier à grade variable est nettement réduit. Les deux négatifs, traités à l'XTOL et au PMK, demandent le même maquillage.

En revanche, on observe une augmentation de l'accutance ainsi qu'une diminution de la granulation sur les tirages provenant du négatif traité au PMK.

*L'expérience en production confirme les expériences précédentes.*

*Il est donc préférable de disposer d'un négatif pouvant être tiré sous filtre de contraste moyen afin de bénéficier de tous les bienfaits générés par le PMK.*

# 5 CONCLUSIONS

L'oxydation excessive du pyrogallol, raison principale de son abandon au début du siècle, génère aujourd'hui une application intéressante.

Les différentes expériences, destinées à déterminer le traitement au pyrogallol donnant aux films l'image secondaire la plus importante et à caractériser son influence lors du tirage sur papier à grade variable, ont permis de dégager les résultats suivants :

- Quelque soit l'émulsion traitée, le PMK donne au film une sensibilité légèrement supérieure à celle annoncée par le fabricant, c'est généralement le cas de la plupart des révélateurs modernes. La sensibilité atteinte lors d'un traitement au PMK reste néanmoins inférieure à celle autorisée par l'XTOL, ce dernier étant particulièrement connu pour accroître la sensibilité des émulsions.

- Il est apparu que les émulsions modernes réagissent différemment au traitement au PMK. Alors que certaines, comme l'Ilford HP5 plus et la Kodak T-Max Y, présentent une image secondaire importante, d'autres, comme l'Ilford 100 Delta Professional, ne retiennent pas suffisamment le produit d'oxydation du pyrogallol dans leur gélatine. L'emploi d'un bain de fixage acide non tannant est recommandé afin de bénéficier d'une image secondaire maximale tout en conservant une faible dominante jaune dans les ombres. Les solutions post-fixage destinées à paramétrer la densité de l'image secondaire ne donnent pas de résultats satisfaisants.

- La densité de l'image secondaire formée dans les trois émulsions testées n'est pas strictement proportionnelle à celle de l'image argentique. En effet, cette première est

relativement plus importante au niveau des hautes lumières qu'en pied de courbe. Son influence lors du tirage en est alors particulièrement accrue au niveau des parties fortement insolées du phototype.

- L'emploi des différents status de tirage disponibles au laboratoire de sensitométrie a permis de mettre en défaut l'emploi du status Visuel lorsque le support utilisé est le papier à grade variable. En effet, alors que ce status peut convenir, quelque soit le grade de tirage, lors de la mesure d'un négatif relativement neutre, il est dérouté par un phototype présentant une dominante non uniforme. Le calcul des corrections à y apporter montre cependant qu'il est préférable d'utiliser celui-ci dans la plupart des cas.

- Sur la partie du film généralement utilisée, l'effet compensateur d'un point de vue Visuel est plus faible lors de l'emploi du PMK que lors d'un développement à l'XTOL. Etant tannées lors de leur fabrication, les émulsions modernes limitent le phénomène d'amortissement progressif du développement des hautes lumières induit par le tannage résultant de la polymérisation de la forme oxydée du pyrogallol avec la gélatine lors du traitement.

L'effet compensateur dû à l'emploi du PMK est la conséquence de l'association image secondaire plus papier à grade variable.

La non neutralité d'un négatif développé au PMK sur l'ensemble du spectre auquel le papier à grade variable est sensible implique que les densités de tirage réelles d'un même négatif varient fortement d'un grade à un autre. Et c'est aux alentours des grades 2 et 3 que l'effet compensateur autorisé par le système est maximal. Par conséquent, il est préférable de disposer d'un phototype pouvant être tiré sous grade moyen afin de bénéficier de cet effet compensateur.

- La modification du rendu des valeurs se situe dans les parties claires de l'image et plus précisément en dessous de la densité visuelle de valeur 1. En permettant d'exploiter

la sensibilité du papier à grade variable de manière locale, le tirage d'un phototype présentant une dominante jaune non uniforme permet une extension et un adoucissement de l'échelle des valeurs dans les hautes lumières du rendu. Ce phénomène s'observe plus particulièrement lors de l'utilisation de l'Ilford HP5 plus, les effets de l'image secondaire de la Kodak T-Max Y étant limités par sa longue et rectiligne caractéristique. Cependant, cette pratique n'autorise pas une restitution de dynamique élevée, comparable à celle autorisée par l'émulsion XR.

Bien que l'objet de cette recherche n'ait pas été le rendu des détails, les différentes expériences ont permis d'observer la diminution de la granularité qu'entraîne l'utilisation du PMK par rapport à l'XTOL, sans pouvoir distinguer si elle est induite par la taille des grains d'argent formés ou par l'uniformité de l'image secondaire. Elle a également permis de constater l'augmentation de la sensation de netteté due au traitement au PMK.

De plus, une étude permettant de caractériser l'influence de l'image secondaire sur l'effet Callier lors du tirage sur papier à grade variable compléterait ce travail.

# 6 FORMULAIRE

<b>PMK</b>			
<b>Solution A</b>		<b>Solution B</b>	
Eau distillée	400 cm <sup>3</sup>	Eau distillée	700 cm <sup>3</sup>
Génol	5 g	Métaborate de sodium	300 g
Bisulfite de sodium	10 g	Eau pour faire	1000 cm <sup>3</sup>
Pyrogallol	50 g		
Eau pour faire	500 cm <sup>3</sup>		
A + 2B + 100 eau à 20°C (le mélange se fait au dernier moment)			
<b>Fixateur Acide (F24)</b>			
Eau		500 mL	
Thiosulfate de Sodium (Hypo)		240 g	
Sulfite de Sodium (Anhydre)		10 g	
Bisulfite de Sodium		25 g	
Eau pour faire		1 L	
<b>Fixateur Acide tannant (F6)</b>			
Eau		500 mL	
Thiosulfate de Sodium (Hypo)		240 g	
Sulfite de Sodium (Anhydre)		15 g	
Acide acétique (28%)		48 mL	
Métaborate de sodium		15 g	
Alun de potassium		15 g	
Eau pour faire		1 L	
<b>Fixateur non acide</b>			
Thiosulfate de Sodium (Hypo)		240 g	
Eau pour faire		1 L	
<b>Accentuation de l'image secondaire</b>			
Solution de métaborate de sodium ou le révélateur PMK usagé.			
<b>Atténuation de l'image secondaire</b> (dans le cas où le film n'a pas encore été séché)			
Eau (température ambiante)		750 ml	
Sulfite de sodium (anhydre)		10 g	
Acide acétique, 28%		45 ml	
Eau pour faire		1 L	
Plonger le négatif jusqu'à ce que la teinte ait disparu, puis rincer pendant 20 minutes avant de sécher.			

# 7 BIBLIOGRAPHIE

## a Livres

ADAMS Ansel, The negative : exposure and developpement, Morgan and Lester, New York, 1948.

ADAMS Ansel, The print : contact printing and enlarging, Morgan and Morgan, New York, 1961.

BALDUS Edouard, Mémoire déposé au secrétariat de la société d'encouragement pour l'industrie nationale contenant les procédés à l'aide desquels les principaux monuments historiques du Midi de la France ont été reproduits par ordre du ministre de l'intérieur, Victor Masson, Paris 1852.

BOUREE H. , Etude pratique du développement lent, J. de Francia, Paris 1925.

BRAUN fils G. et Ad. , Dictionnaire de chimie photographique, Gauthier Villars, Paris 1904.

BROWN George, Developpers and developpement, Hazell, London, seconde édition 1903.

BRUNEL G. et FORESTIER E. , Les clichés négatifs, Charles Mendel, Paris 1898.

BUGUET Abel, Formules photographiques, Bibliothèque générale de photographie, Paris 1904, p 49.

BURBANK W.H. , The photographic negative, Scovill, New York 1888.

CHARDON Alfred, Photographie pour émulsion sèche, Gauthier Villars, Paris 1877.

CLARK Lyonel, developpement, Hazell, London 1891.

CLERC L.P, La technique photographique, Paul Montel, Paris, 1957.

Collectif dont Cole Weston, Darkroom 2, Lustrum Press, New York 1978.

COLSON R. , La plaque photographique, Bibliothèque générale des sciences, Paris 1897.

COUSTETS Ernest, Les correctifs du développement, Gauthier Villars, Paris 1908.

CUISINIER H. , La pratique du développement et l'amélioration des négatifs, Paul Montel, Paris (S.D.).

DECOCK Lilian, Photo lab index, Morgan and Morgan, New York 1964.

DILLAYE Frédéric, Le développement en photographie, J. Tallandier, Paris 1899, p 165.

EDER J.M. , Théorie et pratique du procédé au gélatino-bromure d'argent, Annoot Braeckman, Gand 1883.

EDER J.M. , Formules recettes et tables pour la photographies et les procédés de reproduction, Gauthier Villars, Paris 1900.

GLAFKIDES Pierre, Chimie et physique photographique, Paul Montel, Paris, éditions consultées : 1957, 1967 et 1974.

GLAFKIDES Pierre et MONTEL Pierre, Cours de chimie photographique, le Temps Apprivoisé, Paris, 1992.

HUBERSON G. , Formulaire pratique de la photographie aux sels d'argent, Gauthier Villars, Paris 1878.

HUTCHINGS Gordon, The book of pyro, Ralph Talbert, Granite Bay Californie, 1991.

LEGRAY Gustave, Traité pratique de photographie sur papier et sur verre, Germer Baillière, Paris 1850.

LIESEGANG R. , Chimie photographique à l'usage des débutants, Gauthier Villars, Paris 1898.

LOBEL Léopold, Plaquette en l'honneur d'Alphonse Seyewetz, société Lumière, Lyon S.D.

LONDE Albert, Traité pratique du développement, Gauthier Villars, Paris 1904.

LUMIERE Auguste et Louis, La photographie, développement et tirage, Charaire, Sceaux 1906.

LUPPO-CRAMER, Problèmes photographiques, Francfort Juin 1907.

MATHET L. , Etude complète sur le developpement et les développeateurs, Société générale d'édition, Paris 1892.

MATHET L. , Traité de chimie photographique, Charles Mendel, Paris 1913.

MEES Kenneth C. E. , From dry plates to ektachrome film : a story of photographic research, Ziff Davis, New York, 1961.

MOLINIE Marcel, Comment on obtient un cliché photographique : notion de chimie photographique, technique et pratique du développement, Gauthier Villars, Paris 1901.

NIEWENGLOWSKI G.H. , Dictionnaire photographique, Charles Mendel, Paris 1895.

NIEWENGLOWSKI G.H. , Chimie des manipulations photographiques phototype négatif, Gauthier Villars, Paris 1899.

PITOIS E. , La photographie, Delagrave, Paris 1925.

POULENC Camille, Les produits chimiques purs en photographie, Charles Mendel, Paris 1908.

SEYEWETZ A. (sous la direction de), Le négatif en photographie, Gaston Douin seconde édition, Paris S.D.

SOBIESZEK R. et JONES B. , Encyclopedia of photography, Arno Press, New York 1974.

TOWLER J. , The silver sunbeam, Morgan & Morgan, Hastings on Hudson (NY) 1864.

## b Articles

LEBLANC Bernard, « Le papier Ilford Multigrade FB », Le photographe, n°1432, mars 1986, p 64-68.

LEBLANC Bernard, « Technique des papiers selon Ilford », Le photographe, n°1432, mars 1986, p 70-74.

LEBLANC Bernard, « Ilford Multigrade IV RC de luxe, the best paper you can buy », Le photographe, n°1521, février 1995, p 60-63.

LEBLANC Bernard, « Kodak Tmax T400-CN, le chromogénique noir et blanc façon Rochester... », Le photographe, n°1548, octobre 1997, p 52-55.

LEVENSON G.I.P. , « Herbert B. Berkeley and the sulphited developer », The journal of photographic science, volume 34, 1986, p 34-40.

LUMIERE A. et L. et SEYEWETZ A. , « Influence de la nature des révélateurs sur la grosseur du grain de l'argent réduit », revue trimestrielle des travaux de recherche effectués dans les laboratoires photographiques dirigés par Auguste et Louis Lumière, (société anonyme des plaques et papiers photographiques à Lyon), février 1905, p 18-26.

LUMIERE A. et L. et SEYEWETZ A. , « Sur le phénomène d'insolubilisation de la gélatine dans le développement et en particulier dans l'emploi des révélateurs à l'acide pyrogallique », revue trimestrielle des travaux de recherche effectués dans les laboratoires photographiques dirigés par Auguste et Louis Lumière, (société anonyme des plaques et papiers photographiques à Lyon), mai 1906, p 3-8.

LUMIERE A. et L. et SEYEWETZ A. , « Sur l'insolubilisation de la gélatine par les produits d'oxydation à l'air des corps à fonction phénolique », revue trimestrielle des travaux de recherche effectués dans les laboratoires photographiques dirigés par Auguste et Louis Lumière, (société anonyme des plaques et papiers photographiques à Lyon), mai 1906, p 9-12.

LUMIERE A. et L. et SEYEWETZ A. , « Sur l'altération et la conservation des solutions d'acide pyrogallique », revue trimestrielle des travaux de recherche effectués dans les laboratoires photographiques dirigés par Auguste et Louis Lumière, (société anonyme des plaques et papiers photographiques à Lyon), février 1908, p 17-19.

LUMIERE A. et L. et SEYEWETZ A. , « Sur un mode de développement à l'acide pyrogallique permettant de corriger la surexposition et la sous-exposition », revue trimestrielle des travaux de recherche effectués dans les laboratoires photographiques dirigés par Auguste et Louis Lumière, (société anonyme des plaques et papiers photographiques à Lyon), mars 1909, p 12-15.

Photo-revue, numéro d'avril 1896, Charles Mendel, Paris.

Bulletins de la Société Française de Photographie des années 1855, 1865, 1885, 1912, 1914, 1919, 1925, 1929, 1935 et 1937.

## c Normes

ISO n°5-3 – 1995- Photographie – mesurage des densités - partie 3 : conditions spectrales.

ISO n°6 – 1993 – Photographie – systèmes film / traitement négatifs noir et blanc pour photographie picturale – détermination de la sensibilité ISO

ISO n°6846 – 1983 – Photographie – papiers noir et blanc pour images à ton continu – détermination de la sensibilité ISO et de l'étendue ISO

## d Internet

Communication avec des utilisateurs de PMK par l'intermédiaire de <http://www.zilker.net/~gwalker/altphoto> et le news group : [rec.photo.darkroom](mailto:rec.photo.darkroom)

Les extraits des communications se trouvent en annexe.